I. ÜBER ANORGANISCHE SUPEROXYDE. II. ÜBER DIE JODIDE UND POLYJODIDE DES NICKELS, KOBALTS UND MANGANS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

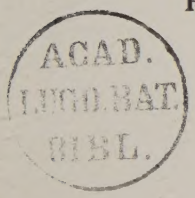
DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG



VORGELEGT VON

WALTER RIEDEL

AUS MAGDEBURG.

HALLE A. S.

HOFBUCHDRUCKEREI C. A. KAEMMERER & CO.

1913.

Referent: Prof. Dr. **C. Tubandt.**

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544701_0076

I. Über anorganische Superoxyde.

I. Allgemeines.

Man teilt die Metallsuperoxyde nach ihrem chemischen Verhalten gewöhnlich in zwei Gruppen ein: die echten und die unechten Superoxyde. Die echten Superoxyde (Moloxyde, Peroxyte, Peroxydate) sind echte Salze des Wasserstoffsuperoxyds, die unechten leiten sich von höherwertigem Metall ab. Dementsprechend geben die echten Superoxyde bei der Umsetzung mit verdünnten Säuren Wasserstoffsuperoxyd, die unechten dagegen nicht. Sie besitzen vielmehr die Fähigkeit Wasserstoffsuperoxyd rasch zu zersetzen. Echte Superoxyde bilden vorwiegend die Alkalien und alkalischen Erden, unechte die Schwermetalle; indes sind auch von den letzteren echte Superoxyde, wenn auch meist nicht in reiner Form, erhalten worden.

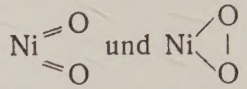
Eine ganz besonders interessante Rolle spielt das Nickelsuperoxyd. Man kennt zwei Formen desselben:

das gewöhnliche schwarze Superoxyd, das man in alkalischer Flüssigkeit durch Oxydation mittels Halogen, Hypochlorit usw. erhält, und

ein grünes Peroxyd, welches bei der Umsetzung von Nickelohydroxyd und hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd entsteht, und das nach Pellini und Meneghini[1]) das echte Nickelperoxyd darstellt.

1) Pellini und Meneghini: Zeitschr. f. anorgan. Chem. 60 (1908) 178.

Es läge hier also ein Fall, und zwar der einzige dieser Art, vor, daß von einem Metalloxyd die Existenz zweier Isomerer, die durch die Strukturbilder



dargestellt werden könnten, experimentell nachgewiesen wäre.

Dieser üblichen Unterscheidung zwischen echten und unechten Superoxyden stellt Tanatar[1]) die Auffassung gegenüber, daß es zur Erklärung ihres verschiedenen Verhaltens gar nicht nötig ist, konstitutionelle Unterschiede anzunehmen, sondern daß dieser Unterschied thermochemisch begründet ist. Die Wärmetönung bei der Zersetzung der Schwermetallsuperoxyde mit Säuren ist kleiner als die zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser und Sauerstoff erforderliche Wärmemenge. Es kann also garnicht erwartet werden, daß bei der Zersetzung mit verdünnten Säuren Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Nur Nickelsuperoxyd macht hiervon eine Ausnahme, denn hier ist die bei der Umsetzung mit Säuren auftretende Energiemenge größer als die Bildungswärme des Wasserstoffsuperoxyds. Tatsächlich bildet nach Tanatar das schwarze Nickelsuperoxyd bei der Umsetzung mit Schwefelsäure sowie mit Cyanwasserstoffsäure Wasserstoffsuperoxyd — in letzterem Falle in ziemlich beträchtlichen Mengen — wonach seine Anschauungen also auch experimentell begründet erscheinen.

Wenn nun aber beide Verbindungen bei der Umsetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd geben, so wäre, wie jüngst auch schon von Ebler und Krause[2]) hervorgehoben wurde, eigentlich ein charakteristischer Unterschied zwischen ihnen nicht vorhanden, und damit auch

---

1) Tanatar: Ber. Dtsch. Chem. G. 33 (1900) 205, 36 (1902) 1893 45 (1909) 1516.

2) Ebler und Krause, Zeitschr. f. anorg. Chem. 71 (1911) 153.

kein ausreichender Grund, sie als verschiedene Isomere im Sinne obiger Formelbilder zu betrachten, es sei denn, daß das schwarze Nickelsuperoxyd wirklich, wie Tanatar annimmt, die Fähigkeit besitzt, bei der Umsetzung mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd neu zu bilden, nicht durch Wechselzersetzung abzuspalten, wie die echten Superoxyde, sodaß das Auftreten des Wasserstoffsuperoxyds bei der Umsetzung beider Superoxyde also ganz verschiedenen Reaktionen zuzuschreiben wäre.

Da die einwandfreie Aufklärung dieser Verhältnisse für die Theorie der Superoxyde von großer Bedeutung ist, habe ich die Versuche Tanatars einer eingehenden Nachprüfung unterzogen. Ich bin dabei zu wesentlich anderen Resultaten gelangt. Es zeigte sich, daß bei der Umsetzung von schwarzem Nickelsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure nicht eine Spur Wasserstoffsuperoxyd entsteht, und daß bei der Umsetzung mit saurer Cyankaliumlösung auftretendes Wasserstoffsuperoxyd seine Entstehung nicht dem Nickelsuperoxyd sondern einem Autoxydationsvorgange verdankt. Es besteht also kein Grund, dem schwarzen Nickelsuperoxyd insofern eine Sonderstellung einzuräumen, als es befähigt wäre, wie die echten Superoxyde Wasserstoffsuperoxyd zu bilden. Damit ist aber der von Tanatar vertretenen Ansicht über die Konstitution der echten und unechten Superoxyde die wichtigste experimentelle Grundlage entzogen, dagegen die fundamentale Verschiedenheit des gewöhnlichen schwarzen Nickelsuperoxyds von der von Pellini und Meneghini dargestellten Verbindung sichergestellt. Die interessante Tatsache, daß von dem Nickel zwei isomere Oxyde im Sinne der obigen Formelbilder existieren können, erscheint von dieser Seite her also experimentell wohl begründet, dagegen wird es zur endgültigen Entscheidung der Frage noch einer Prüfung des bereits von Tanatar erhobenen Einwandes bedürfen, daß das von Pellini und Meneghini erhaltene Produkt möglicher Weise nicht ein echtes Salz

des Wasserstoffsuperoxyds, sondern eine Molekularverbindung desselben mit Nickelhydroxydul darstellt.

Seitdem es Bellucci und Clavari[1]) gelungen ist, ein Nickeldioxyd darzustellen und einwandfrei nachzuweisen, daß dasselbe bei allen Oxydationen von Nickeloxydulverbindungen gebildet wird, ist man vielfach geneigt mit den genannten Autoren anzunehmen, daß dieses Dioxyd das einzige, wirklich existierende höhere Oxyd des Nickels darstellt, das sonst wohl charakterisierte[2]) Nickelsesquioxyd also nicht als besondere Oxydationsstufe des Nickels, sondern wie auch die anderen noch bekannten höheren Nickeloxyde als Verbindung von NiO_2 und NiO, als Nickelo-nickelit aufzufassen ist. Tatsächlich sind solche Nickelite auch mit anderen Basen (K, Na, Ba) als wohlgekennzeichnete Verbindungen dargestellt, während andererseits Derivate von Ni_2O_3, die mit Sicherheit auf dreiwertiges Nickel zurückgeführt werden können, bisher nicht erhalten worden sind. Schon vor einer Reihe von Jahren hat Tubandt[3]) mit Versuchen zur Darstellung solcher Verbindungen begonnen, um damit zu einem einwandfreien Nachweis der Existenz dreiwertigen Nickels zu gelangen, doch sind alle Bemühungen in dieser Richtung bis heute ohne sicheren Erfolg geblieben. Wohl ist es gelungen, auf verschiedenen Wegen eine Reihe von teils ziemlich beständigen, meist sehr schön dunkelrot gefärbten Lösungen darzustellen, die man versucht sein könnte, für Lösungen von Nickelisalzen zu halten; eine genauere Untersuchung ergab jedoch in fast allen Fällen, daß man es hier nur mit kolloidalen Lösungen von Nickelsuperoxyd zu tun hat, zu deren Bildung das Superoxyd, namentlich bei Gegenwart schwacher Säuren, eine ausgesprochene Neigung besitzt.

---

1) Atti dei Linc. 14 II (1905) 234, Gazz. chim. ital 36 I (1906) 58.

2) Vgl. besonders Förster, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907) 414; K. A. Hofmann und E. Seiler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39 (1906) 3187.

3) Tubandt, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 45 (1905) 366.

Auch die vereinzelt in der Literatur sich vorfindenden Angaben über Erscheinungen, aus denen die Beobachter auf die Existenz von Verbindungen des dreiwertigen Nickels schließen, habe ich einer eingehenden Nachprüfung unterzogen, es konnte jedoch nur festgestellt werden, daß jene Schlußfolgerungen auf Irrtümern beruhen.

Wenn nun aber auch die Untersuchungen in der angegebenen Richtung im wesentlichen alle zu einem negativen Ergebnis führten, konnte dabei doch eine Reihe interessanter Beobachtungen gemacht werden, die einige irrtümliche Auffassungen über das Nickelsuperoxyd korrigieren und dazu beitragen werden, dasselbe durch einige neue Reaktionen zu charakterisieren.

II. Experimenteller Teil.

1. Reaktion zwischen Nickelperoxyd und Schwefelsäure und sauren Kaliumcyanidlösungen.

Versetzt man Nickelsuperoxyd, in Wasser möglichst fein suspendiert, mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung, die aus Jodkalium Jod ausscheidet und eine gewisse Menge verdünnter Permanganatlösung entfärbt; die Wasserstoffsuperoxydreaktionen mit Titanschwefelsäure und mit Chromsäure und Aether sind dagegen niemals gelungen. Entgegen der Ansicht Tanatars fand ich, daß auch die erst angeführten Reaktionen nicht auf Wasserstoffsuperoxyd, sondern auf Perschwefelsäure bezw. Caro'sche Säure zurückzuführen sind, so unwahrscheinlich deren Bildung unter den eingehaltenen Bedingungen zunächst auch zu sein scheint. Mit stärkerer Schwefelsäure oder mit Kaliumhydrosulfat wird namentlich Caro'sche Säure durch Nickelsuperoxyd in deutlich nachweisbarer Menge leicht gebildet, sodaß ihr spurenweises Auftreten auch unter den von Tanatar eingehaltenen Bedingungen nicht über-

raschen kann. Auch die Beständigkeit der Perschwefelsäure und Caro'schen Säure wird häufig unterschätzt. Für die Bildung von Caro'scher Säure spricht bereits die Tatsache, daß die Jodausscheidung selbst bei noch weiterer Verdünnung der Lösungen fast augenblicklich erfolgt, während Wasserstoffsuperoxyd in so starker Verdünnung, wie sie hier in Frage kommen könnte, mit Jodwasserstoff verhältnismäßig langsam reagiert. Daß die Lösungen auch Permanganat entfärben, wäre dann allerdings nicht erklärt. In Wirklichkeit findet eine Umsetzung von Permanganat aber auch gar nicht statt, es wird nur durch die grüne Nickelfarbe der Lösung verdeckt. Auch gewöhnliche verdünnte Lösungen von Nickelsulfat verbrauchen scheinbar Permanganat: 0,5 g kristallisiertes Nickelsulfat oder -nitrat, in 100 ccm Wasser gelöst, etwa 10—15 Tropfen $n/_{100}$ Permanganatlösung; das ist ungefähr das Maximum dessen, was Tanatars Lösungen, in denen er Wasserstoffsuperoxyd annimmt, verbrauchen. Es wurde deshalb die Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd in den mit Nickelsuperoxyd erhaltenen Lösungen in der Weise durchgeführt, daß zu einem Teil der Flüssigkeit Jodkalium direkt, zu einem zweiten gleichen Teil erst 1 ccm $n/_{100}$-Permanganatlösung und dann Jodkalium hinzugefügt und dann in beiden Lösungen das ausgeschiedene Jod mittels $n/_{100}$ Thiosulfatlösung bestimmt wurde; der Mehrverbrauch der mit Permanganat versetzten Lösung entsprach stets genau der zugefügten Permanganatmenge. Die Lösungen können also keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd enthalten haben.[1])

In weit größerer Menge als bei der Umsetzung mit Schwefelsäure wird nun aber nach Tanatar Wasserstoffsuperoxyd erhalten, wenn man Nickelsuperoxyd auf Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Cyankalium einwirken läßt; die hierbei auftretenden Mengen von Wasserstoffsuperoxyd sind tatsächlich so groß, daß analytische Schwie-

---

1) Vgl. auch Pellini und Meneghini, a. a. O.

rigkeiten der geschilderten Art hier nicht bestehen; die Reaktion mit Titanschwefelsäure gelingt stets völlig einwandfrei. In bezug auf die Entstehung des Wasserstoffsuperoxydes gelangte ich jedoch zu einem wesentlich anderen Ergebnis, nämlich dahin, daß es nicht dem Nickelsuperoxyd entstammt, noch von diesem neu gebildet wird, sondern erst nach erfolgter Umsetzung desselben mit der Cyanwasserstoffsäure durch die autoxydierende Wirkung der gebildeten komplexen Nickelcyanverbindung entsteht.

Man verfährt nach Tanatar wie folgt: Zu einer Lösung von 0,5—1 g Cyankalium in etwa 50 ccm Wasser wird so viel verdünnte Schwefelsäure hinzugegeben, daß die Hälfte des Cyankaliums zersetzt wird, in diese Lösung dann so lange Nickelsuperoxyd eingetragen, als es sich rasch auflöst; dann durch Ansäuern mit Schwefelsäure Nickelcyanid ausgefällt und abfiltriert. Das farblose Filtrat zersetzt Jodkalium, entfärbt bis 12 ccm $n/_{100}$ Permanganatlösung und gibt mit Titanschwefelsäure deutlich die Wasserstoffsuperoxydreaktion. Letztere tritt nicht mehr auf, wenn erst mit Permanganat titriert wurde. Meine Versuche bestätigten diese Beobachtungen; häufig konnte ich sogar einen noch erheblich größeren Verbrauch an Permanganat konstatieren.

Nun ist es jedoch nicht möglich, aus einer cyankalischen Lösung durch Ansäuern das Nickel vollständig als Cyanid auszufällen, die gleichzeitig freiwerdende Cyanwasserstoffsäure hält je nach ihrer Menge stets einen größeren oder kleineren Teil desselben als Nickelcyanwasserstoffsäure in Lösung; auch die völlig farblosen Lösungen enthalten eine gewisse Menge dieser komplexen Verbindung. Man kann nun leicht beobachten, daß Lösungen, die nach dem Ansäuern noch so viel Nickel in Form jener komplexen Verbindung enthalten, daß sie noch deutlich gefärbt sind, die Titanreaktion entweder gar nicht oder nur äußerst schwach geben, daß die Reaktion jedoch sofort sehr kräftig auftritt, sobald sich das Nickel nach

längerem Stehen oder weiterem Zusatz von Säure bis auf einen kleinen Rest ausgeschieden hat. Das Wasserstoffsuperoxyd ist also gar nicht bei der Umsetzung des Nickelsuperoxydes mit Cyanwasserstoffsäure und Cyankalium entstanden, sondern wird erst später und zwar deutlich nachweisbar erst nach Zerstörung des größten Teiles des Nickelcyankomplexes gebildet.

Das läßt sich leicht nachprüfen. Löst man in der mit Schwefelsäure versetzten Kaliumcyanidlösung nicht Nickelsuperoxyd, sondern Nickelhydroxydul oder gibt auch zu der Lösung irgend ein Nickelsalz und verfährt im übrigen wie oben, so beobachtet man genau dasselbe wie dort; die Lösungen, die ursprünglich keine oder nur sehr schwache Oxydationswirkung aufweisen, geben nach der Ausfällung des größten Teiles des Nickelcyanids alle mit Titanschwefelsäure kräftige Wasserstoffsuperoxydreaktion.

Es kann also kein Zweifel darüber bestehen, daß die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes auf einen Autoxydationsvorgang zurückzuführen ist. Die autoxydierende Wirkung des Nickelhydroxyduls ist seit langem bekannt; man weiß, daß feuchtes Nickelhydroxydul beim Stehen an der Luft die Fähigkeit erlangt, Jod in Freiheit zu setzen, und daß alkalihaltiges Hydroxydul bei Gegenwart von schwefliger Säure oder Sulfit an der Luft in schwarzes Oxyd übergeht. Während hier aber als Produkt des Autoxydationsvorganges nur das Oxyd auftritt, das Wasserstoffsuperoxyd dagegen zur Oxydation des Sulfits verbraucht wird, tritt bei der Autoxydation der Nickelcyanwasserstoffsäure umgekehrt nur das Wasserstoffsuperoxyd in die Erscheinung, während die Nickelverbindung keine unmittelbar erkennbare Veränderung erleidet, da Verbindungen eines höherwertigen Nickels unter diesen Bedingungen natürlich nicht beständig sein können, sondern sofort nach ihrer Bildung teils durch freiwilligen Zerfall, teils durch Reaktion mit dem Wasserstoffsuperoxyd in Nickeloverbindungen übergehen. Nur unter besonderen Verhältnissen

und vor allem erst in ganz verdünnten Lösungen tritt die letzgenannte Reaktion so stark zurück, daß größere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd der Zersetzung entgehen und deutlich nachgewiesen werden können; das ist offenbar auch der Grund, daß diese Autoxydationsvorgänge bei der Nickelcyanwasserstoffsäure bisher der Beobachtung entgangen sind. Auch bei anderen Autoxydationsvorgängen, besonders beim Kobaltocyankalium[1]) ist eine solche Abhängigkeit der Menge des entstehenden Wasserstoffsuperoxyds von der Konzentration und anderen äußeren Bedingungen festgestellt und ihre Ursache in dem mehr oder minder starken Hervortreten solcher Nebenreaktionen erkannt worden.

Noch verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß in den sauren, noch reichliche Mengen der komplexen Nickelcyanwasserstoffsäure enthaltenden Lösungen, die keine deutliche Wasserstoffsuperoxydreaktion mit Titanschwefelsäure erkennen lassen, diese sofort kräftig hervortritt, wenn man einige Tropfen Permanganatlösung hinzufügt. Wir haben hier also den interessanten Fall vor uns, daß in saurer Lösung unter Vermittelung der Nickelcyanwasserstoffsäure aus Permanganat Wasserstoffsuperoxyd erzeugt wird. Die Reaktion wird noch verstärkt, wenn man der Lösung das Titan vor Zusatz des Permanganats zufügt; da die Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds mit Titan offenbar schneller verläuft als diejenige mit Permanganat, wird das gebildete Wasserstoffsuperoxyd von dem Titan sofort weggefangen und dadurch der Wiederzerlegung durch die momentan immer im Überschuß vorhandene Permangansäure entzogen. Zugleich ergibt sich hieraus aber auch, daß der Permanganatverbrauch der nach Tanatar erhaltenen Lösungen nicht ausschließlich dem Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben werden kann; auch freie Nickelcyanwasserstoffsäure, die, wie oben erwähnt,

---

1) Manchot, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33 (1900) 3183.

stets in kleinen Mengen auch nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in den Lösungen vorhanden ist, entfärbt Permanganatlösung sehr rasch im Gegensatz zu freier Blausäure, die gegen Permanganat verhältnismäßig sehr beständig ist. Durch die Gegenwart von Titan wird die Oxydation der Nickelcyanwasserstoffsäure noch erheblich beschleunigt, während der Blausäure gegenüber ein solcher katalytischer Einfluß des Titans nicht bemerkbar wird.

2. Nichtexistenz von Nickelisalzen; kolloides Nickelsuperoxyd.

a) Einwirkung chemischer Oxydationsmittel auf Nickelsalze.

Bei der Einwirkung chemischer Oxydationsmittel auf Nickeloverbindungen entstehen, soweit eine solche Einwirkung bei Abwesenheit von freiem Alkali überhaupt stattfindet, stets nur schwarze Niederschläge von Nickelsuperoxyd. N. Ch. Nâg[1]) gibt allerdings an, beim Versetzen von Nickelkarbonat mit Natriumacetat und Brom, eine dem Kaliumbichromat ähnlich gefärbte Nickellösung erhalten zu haben; doch ist uns diese Reaktion unter den verschiedensten Bedingungen niemals geglückt; weiter unten soll darauf noch einmal zurückgekommen werden. Nur in einem Falle, als wir nämlich auf konzentrierte mit Nickelsalz versetzte und auf 0^0 abgekühlte Lösungen von Kaliumbikarbonat Ozon (ca. 10 % ig) einwirken ließen, wurde ziemlich rasch eine schön tiefrot gefärbte, anfänglich klar durchsichtige Lösung erhalten, aus der sich erst nach längerer Zeit Nickelsuperoxyd ausschied. Bei höherer Temperatur tritt diese Ausscheidung viel früher ein, sodaß die Lösungen meist von vornherein trüb erscheinen. Diese rote Lösung ist identisch mit der schon früher auf elektro-

1) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 13 (1897) 16.

lytischem Wege[1]) erhaltenen, die damals als Lösung eines komplexen Nickelikarbonats angesprochen wurde. Eine genauere Untersuchung der Lösung ist infolge ihrer außerordentlichen Zersetzlichkeit nicht möglich; es scheint jedoch heute gewiß,[2]) daß hier nicht ein Nickelisalz, sondern eine unbeständige kolloide Lösung von Nickelsuperoxyd vorliegt, das nach einiger Zeit teils von der Kohlensäure unter Reduktion gelöst,[3]) teils präzipitiert wird.

Andere einfache und komplexe Nickelsalze werden von Ozon nur sehr langsam angegriffen[4]) unter Ausscheidung geringer Mengen von Superoxyd, in keinem Falle konnte eine ähnliche Erscheinung wie bei den Bikarbonatlösungen beobachtet werden.

b) Umsetzung von Nickelsuperoxyd mit Säuren.

Ein zweiter Weg, zu Verbindungen dreiwertigen Nickels zu gelangen, schien in der Umsetzung von Nickelsuperoxyd mit Säuren gegeben. Zwar löst sich unter gewöhnlichen Verhältnissen das Nickelsuperoxyd in den meisten Säuren sehr rasch unter gleichzeitiger Reduktion, doch lassen sich die Bedingungen hier leicht so wählen, daß die Reaktion ziemlich langsam verläuft. Solche Versuche sind auch bereits von Benedict[5]) angestellt worden, und er nimmt auch an, auf diesem Wege wirklich Nickelisalze, besonders Nickeliacetat und Nickelisulfat, letzteres sogar in fester Form erhalten zu haben.

Benedict behandelt frischgefälltes, erst mit heißem, dann mit Eiswasser sorgfältig ausgewaschenes Nickelsuper-

---

1) Tubandt, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 45 (1905). Vgl. auch weiter unten.

2) Siehe weiter unten.

3) Kohlensäure, und auch Bicarbonatlösungen lösen sehr fein verteiltes Nickelsuperoxyd ziemlich rasch; gröbere Teilchen werden dagegen nur langsam angegriffen.

4) Vgl. auch Mailfert Compt. rend. 94 (1882) 860.

5) Journ. Amer. Chem. Soc. 28 (1906) 171.

oxyd direkt auf dem Filter mit 90 % iger, auf 0° abgekühlter Essigsäure. Man erhält so ein kohlschwarzes Filtrat, das sich in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erwärmen momentan in eine Nickeloacetatlösung umwandelt. Alkalilauge fällt aus der schwarzen Flüssigkeit Nickelsuperoxyd aus; Reduktionsmittel bewirken sofortigen Farbumschlag in Grün, aus Jodkalium wird Jod ausgeschieden, während Bromkalium nicht merklich zersetzt wird.

Die auf diese Beobachtungen sich stützende Ansicht Benedicts, daß die erwähnte schwarze Lösung Nickeliacetat enthält, entspricht jedoch nicht den Tatsachen; es handelt sich, wie schon die Untersuchung der Lösung im Ultramikroskop zeigte, um nichts anderes, als um eine Suspension verhältnismäßig grober Teilchen von Nickelsuperoxyd. Dementsprechend kann man auch zuweilen deutlich beobachten, daß der sich allmählich vollziehende Farbumschlag der Flüssigkeit im Reagenzglas oben beginnt und nach unten fortschreitet, weil eben das Superoxyd während des Reduktions- und Lösungsvorganges nach unten sinkt. Weiter ist es für die Herstellung der schwarzen Flüssigkeit, durchaus nicht nötig, Essigsäure so hoher Konzentration anzuwenden, 50 % ige Säure oder auch eine mit Essigsäure versetzte Lösung von Natriumacetat führt zu genau denselben Erscheinungen. Besonderes Gewicht legt Benedict darauf, daß die Behandlung des Superoxydes auf dem Filter geschieht, im Reagenzrohr soll sofortige Reduktion eintreten. Auch das ist nicht zutreffend, es bereitet gar keine Schwierigkeit, die Lösungen durch Übergießen des Superoxyds mit Essigsäure im Reagierrohr zu bereiten. Diese sind indes nicht wie die auf dem Filter dargestellten schwarz, sondern schön rotbraun gefärbt. Sie lassen sich kalt ohne Rückstand filtrieren und geben bei Verdünnen mit Essigsäure oder ebensogut mit Wasser klar durchsichtige bräunlich rote Lösungen. Auch diese roten Lösungen enthalten nach den Untersuchungen im Ultramikroskop kein Nickeliacetat, sondern Nickelsuperoxyd in

kolloidähnlichem Zustande. Wahrscheinlich hat auch Nâg (vergl. S. 14) solche kolloidale Lösungen in Händen gehabt, als er Nickelkarbonat mit Natriumacetat und Brom behandelte. Die Bildung solcher Lösungen ist übrigens nicht nur auf die Essigsäure beschränkt, auch andere schwache Säuren, wie Weinsäure, Zitronensäure u. a., sind dazu befähigt. Nicht selten kann man auch schon beim Auswaschen größerer Mengen von Superoxyd mit kaltem Wasser beobachten, daß, nachdem der Vorgang eine Zeitlang ganz glatt vonstatten gegangen, plötzlich ein schwarzes oder rotviolettes Filtrat durch das Filter geht, das in den meisten Fällen das Superoxyd ziemlich bald ausscheidet, zuweilen jedoch auch tagelang unverändert haltbar ist und natürlich auch alle Reaktionen gibt, die Benedict für die essigsaure Lösung angibt.

Recht haltbare, besonders schön rot gefärbte und vollkommen klare Lösungen wurden mit verdünnter Phosphorsäure[1]) erhalten. Die rote Farbe einer mit etwa 5 %iger Metaphosphorsäure (aus P_2O_5 und Wasser dargestellt) bereiteten Lösung blieb in der Kälte fast einen ganzen Tag lang bestehen; sie ließ sich mit Wasser beliebig verdünnen ohne jede Ausscheidung. Es erschien hier besonders verführerisch, an die Existenz eines Nickelisalzes zu glauben, nach dem Befund im Ultramikroskop lag indes auch hier nichts anderes als kolloides Superoxyd vor.

In konzentrierten Lösungen von Phosphorsäure ist nichts von einer Bildung solcher kolloidaler Lösungen zu erkennen, wohl aber besitzen die entstehenden grünen Lösungen, nachdem alles Superoxyd verschwunden ist, eine sehr starke Oxydationswirkung. Aus Jodkalium wird auch bei größter Verdünnung augenblicklich Jod ausgeschieden, ebenso werden aus Brom- und Chlorkalium die Halogene in Freiheit gesetzt. Halbstündiges Erwärmen im Wasserbade oder kurzes Aufkochen der Lösungen zerstört ihre oxy-

1) Es wurden Lösungen von Ortho- und Metaphosphorsäure verwandt, beide mit gleichem Ergebnis.

dierende Wirkung nicht, bei gewöhnlicher Temperatur besaßen sie dieselbe auch nach wochenlangem Stehen noch. Wasserstoffsuperoxyd war in keinem Falle, weder in den frisch bereiteten Lösungen, noch nach längerem Stehen derselben nachzuweisen. Daß in der Lösung keine Verbindung eines höherwertigen Nickels vorhanden war, wurde besonders dadurch dargetan, daß nach dem Ausfällen des Nickels durch einen geringen Überschuß von Kalilauge das wieder angesäuerte Filtrat dieselbe Oxydationswirkung besitzt wie vorher. Es kann also kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß man es hier mit der kürzlich von Schmidlin und Massini[1]) durch Umsetzung von P_2O_5 bezw. Meta- oder Pyrophosphorsäure mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellten, der Caro'schen Säure entsprechenden Phosphormonopersäure zu tun hat. Die Lösung zeigte auch die anderen bekannten Oxydationswirkungen der Caro'schen Säure, dagegen gelang es nicht, mit Sicherheit die Oxydation von Mangansalzen zu Permangansäure festzustellen, welche nach Schmidlin und Massini die Phosphormonopersäure im Gegensatz zur Caro'schen Säure zu bewirken imstande ist. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, daß in den von uns erhaltenen Lösungen die Persäure in zu geringer Konzentration vorhanden ist.

Auch bei Anwendung starker Säuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, ja selbst Chlorwasserstoffsäure, kann man, wenn sie stark gekühlt werden, vorübergehend die Bildung solcher kolloider Nickelsuperoxydlösungen beobachten.

Für die auffallenden Erscheinungen, die Benedict[2]) bei der Behandlung von Nickelsuperoxyd mit konzentrierten Lösungen von Kaliumhydrosulfat beobachtete, kommt eine Deutung durch die Annahme, daß sich auch hierbei kolloide Nickelperoxydlösungen bilden, nicht in Frage. Indes Nickelisulfat hat er auch hierbei sicher nicht in Händen gehabt. Er beobachtete folgendes:

1) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 43 (1910) 1162.

2) Bezügl. alkoholischer Lösungen vgl. weiter unten.

Übergießt man frisch gefälltes, wie oben behandeltes Nickelsuperoxyd auf dem Filter mit nicht zu stark gekühlter, nicht ganz gesättigter Kaliumhydrosulfatlösung, so erhält man zunächst ein intensiv grünes Filtrat, die späteren Anteile desselben sind schwächer grün gefärbt, dann so gut wie farblos und schließlich rosa. Diese Farbe vertieft sich allmählich zu einem ausgesprochenen Rot und wird in dem Maße, als sich aus der Lösung beim Stehen grüne Kristalle ausscheiden, immer intensiver. Sowohl der farblose, als auch der rot gefärbte Anteil des Filtrates enthält reichliche Mengen von Nickel und besitzt eine sehr starke Oxydationswirkung, indem Jod und Brom augenblicklich, Chlor langsamer aus ihren Salzen ausgeschieden werden unter gleichzeitigem Umschlag der Farbe der Lösung in Grün. In der Kälte bleibt die rote Farbe der Lösungen tagelang bestehen, Reduktionsmittel führen sofort Farbumschlag herbei. Die Lösung muß also, so schließt Benedict aus diesen Erscheinungen, ein Salz des dreiwertigen Nickels enthalten. Daß Natronlauge grünes Nickelhydroxyd und nicht das schwarze Sesquioxyd ausscheidet, führt er auf die bei der Umsetzung des Sulfates mit NaOH auftretende hohe Reaktionswärme zurück. Nach ein bis zwei Tagen, nachdem die Ausscheidung der grünen Kristalle aus den roten Lösungen praktisch beendet ist, scheidet sich ein ziegelrotes amorphes Pulver aus, während die Lösung sich langsam entfärbt. Dieses Pulver, Nickelisulfat oder der Alaun desselben, ist unlöslich in Wasser, während es in schwefliger Säure leicht mit grüner Farbe in Lösung geht.

Das sind zum Teil recht merkwürdige Eigenschaften, die nach diesen Beobachtungen Benedicts das Nickelisulfat besitzen müßte. Besonders auffallend muß die gegen alles Erwarten große Beständigkeit des vermeintlichen Nickelisalzes erscheinen, welche die des entsprechenden Kobaltisalzes, das auf anderem Wege nicht eben schwierig zu erhalten ist, bei weitem übertreffen würde, und die Mög-

lichkeit, die Verbindung in größeren Mengen darzustellen und zu analysieren, recht aussichtsvoll erscheinen lassen müßte.

Die angestellten Versuche überzeugten mich jedoch bald, daß hier zweifellos ein Irrtum vorliegt. Eine große Anzahl von Versuchen, die mit aus reinstem Nickelosalz dargestelltem Nickelsuperoxyd ausgeführt wurden, lieferten bis zum Ende der Reaktion immer nur grüne Filtrate, je nach der Konzentration und Temperatur der angewandten Hydrosulfatlösung dunkler oder heller gefärbt, niemals aber konnte die Entstehung einer rötlich gefärbten Lösung beobachtet werden, auch nicht, als die Fällung des Nickelsuperoxyds unter mannigfach verschiedenen äußeren Bedingungen, die auf die Zusammensetzung der schwarzen Niederschläge ja bekanntlich von großem Einfluß sind, vorgenommen wurde.

Wohl aber besaßen die grünen Lösungen alle eine kräftige Oxydationswirkung und behielten diese auch noch nach dem Erwärmen im Wasserbad und wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur nahezu unverändert bei. Eine Nickeliverbindung, deren Färbung etwa durch das grüne im Überschuß vorhandene Nickelosalz verdeckt sein konnte, lag also sicher nicht vor; das wurde im besonderen noch durch die quantitative Bestimmung des Oxydationswertes und des Nickelgehaltes der Lösung (nach dem Auskristallisieren der Hauptmenge des Nickelosalzes) bestätigt: Die Menge des titrierbaren Sauerstoffs war mehr als dreimal so groß, als alles vorhandene Nickel in dreiwertiger Form hätte enthalten können, und schließlich fand sich der Oxydationswert der Lösung auch fast unverändert wieder, als alles Nickel mit Kalilauge ausgefällt worden war.

Für die starke Oxydationswirkung der Lösung konnten also nur in Betracht kommen: Perschwefelsäure, Caro'sche Säure und vielleicht Wasserstoffsuperoxyd. Es ist mir jedoch niemals gelungen, Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, obwohl auf diese Versuche mit Rücksicht auf die

Angaben Tanatars[1]) ganz besondere Aufmerksamkeit gerichtet wurde, auch nicht, als statt Kaliumhydrosulfat Schwefelsäure verschiedener Konzentration verwendet wurde. Dagegen zeigen die Lösungen von Nickelsuperoxyd in Schwefelsäure oder konzentrierter Kaliumhydrosulfatlösung alle die bekannten Reaktionen der Caro'schen Säure, während es wieder nicht gelang, Perschwefelsäure neben der Caro'schen Säure mit Sicherheit nachzuweisen.

Alle von Benedict beobachteten Reaktionen seiner „Nickelisalz"-lösung sind nichts anderes, als Reaktionen der Caro'schen Säure, nur die Rotfärbung des Endfiltrates und die Ausscheidung des ziegelroten Pulvers, die von ihm beobachtet wurden, bleiben zu erklären. Auch diese Erklärung ist mir schließlich gelungen.

Da ich die von Benedict geschilderten Erscheinungen, wie oben erwähnt, in einer langen Reihe von Versuchen niemals beobachten konnte, befestigte sich die Vermutung, daß es sich um eine Verunreinigung des verwendeten Nickelsalzes handeln könnte, und zwar, wie es am nächsten liegt, um eine solche durch Kobalt. Kobaltihydroxyd ist in Kaliumhydrosulfaltlösung sehr viel schwerer löslich als Nickelperoxyd, so daß aus einem Gemisch beider sich zuerst hauptsächlich das letztere lösen, die Hauptmenge des Kobalts sich also im Endfiltrat finden wird, und dort vielleicht die beobachtete Rotfärbung der Lösung bedingen konnte. Zusatz kleiner Mengen von Kobalt, wie sie etwa in den gewöhnlichen Handelspräparaten von Nickelsalzen vorkommen, zu der reinen Nickelsalzlösung vor der Superoxydfällung änderte jedoch nichts Wesentliches an den mit kobaltfreien Lösungen beobachteten Erscheinungen. Nun war aber weiter gefunden, daß Nickelsuperoxyd die Fähigkeit besitzt, Manganverbindungen in schwefelsaurer Lösung zu Permangansäure zu oxydieren. Als nun dem reinen Nickelsalz vor der Fällung des Superoxyds eine Spur

---

1) Siehe oben.

von Manganosalz hinzugefügt wurde, und das Superoxyd dann auf dem Filter mit Kaliumhydrosulfatlösung behandelt wurde, konnte beobachtet werden, daß das anfänglich grüne Filtrat in den weiteren Fraktionen allmählich verblaßte, farblos und schließlich rot wurde, daß die Rotfärbung in dem Maße, als aus der Lösung das sehr schwer lösliche Nickelkaliumsulfat auskristallisierte, sich vertiefte, daß aus der roten Flüssigkeit sich schließlich ein ziegelroter pulveriger Niederschlag ausschied, kurz, genau alle die Erscheinungen, die Benedict anführt. Lösung und Niederschlag, die natürlich starke Oxydationswirkung zeigten und sich in allem genau verhielten, wie Benedict angibt, enthielten neben reichlichen Mengen von Nickel deutlich nachweisbare Mengen von Mangan, je nach der ursprünglich hinzugefügten Manganmenge als Permangansäure oder Manganisulfat. Es genügen zur Hervorrufung der beschriebenen Erscheinungen so geringe Mengen von Mangan, daß man sie direkt als eine recht brauchbare Methode zum Nachweis kleinster Spuren von Mangan neben sehr viel Nickel verwenden kann. Gemindert wird die Empfindlichkeit der Reaktion nur dadurch, daß das Auftreten jener Erscheinungen an eine ziemlich engbegrenzte Konzentration der Kaliumhydrosulfatlösung gebunden ist, da bei vollkommen gesättigter Lösung auf dem Filter sich bereits große Mengen Nickelkaliumsulfat ausscheiden und verhindern, daß alles Superoxyd in Reaktion tritt, bei mäßiger Verdünnung der gesättigten Lösungen aber das Nickel in so großen Mengen in Lösung bleibt, daß die intensiv grüne Farbe derselben das Permanganat vollkommen verdeckt, falls Mangan wirklich nur spurenweise vorhanden ist. An Stelle oder neben dem pulverigen Niederschlag erhält man zuweilen auch schön rot gefärbte Kristalle, die neben Nickel und Kaliumsulfat winzige, doch deutlich nachweisbare Spuren von Manganisulfat enthalten, dem sie ihre Rotfärbung verdanken. Schließlich wurde das rote Filtrat und der daraus sich ausscheidende feste rote

Körper auch bei einigen Nickelsalzpräparaten, darunter auch einem als rein bezogenen, ohne besonderen Manganzusatz erhalten; es konnte aber in allen Fällen nachgewiesen werden, daß es sich auch hier immer um Mangan handelte, das in den betreffenden Präparaten als Verunreinigung enthalten war.

Es kann nach alledem nicht daran gezweifelt werden, daß Nickelisulfat bei der beschriebenen Behandlung von Nickelsuperoxyd mit Kaliumhydrosulfatlösung nicht entsteht, und daß auch Benedict kein solches, sondern eine Manganverbindung vor sich gehabt hat. Letzteres darf wohl um so mehr angenommen werden, als er die vor 6 Jahren in Aussicht gestellte Analyse des roten Niederschlags, den er als Nickelisulfat bezw. als Alaun desselben ansprach, bisher schuldig geblieben ist.

c) Nickelperoxyd als Reagens auf Mangan.

Nickelperoxyd besitzt also die Fähigkeit in Gegenwart von Schwefelsäure niedere Oxyde des Mangans zu Permangansäure zu oxydieren, eine Fähigkeit, die von den Superoxyden, abgesehen von Perschwefelsäure und Phosphormonopersäure, nur noch dem Bleisuperoxyd in Gegenwart von Salpetersäure zukommt. Man kann das Nickelsuperoxyd also wie Bleisuperoxyd als Reagenz auf Mangan verwenden. Am besten versetzt man die manganhaltige Lösung mit Nickelsuperoxyd und dann mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure; das Mangan gibt sich dann augenblicklich an einer intensiven Rotfärbung der Lösung zu erkennen. Es ist nicht nötig, frisch gefälltes Nickelsuperoxyd zu verwenden, getrocknetes Oxyd wirkt ebensogut, wenn nicht besser, da es sich langsamer löst. Da Nickelsuperoxyd in trockenem Zustande sehr gut haltbar ist,[1]) läßt die Reaktion an Einfachheit nichts zu wün-

1) Förster, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907) 418.

schen übrig. Kleine Spuren von Permangansäure werden allerdings leicht durch die grüne Nickelfarbe verdeckt, nimmt man jedoch das Spektroskop zu Hilfe, so ist die Permangansäure auch in solchen Lösungen meist noch deutlich an den charakteristischen Absorptionsstreifen zu erkennen. Die Reaktion verläuft auch in der Kälte (Zusatz verdünnter Schwefelsäure), nur ein wenig langsamer. Das bringt den Vorteil, daß Mangan auch bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure und zwar verhältnismäßig großer Mengen, noch deutlich erkannt werden kann, da stark verdünnte Salzsäure sowohl mit der sich bildenden Permangansäure als auch mit dem in kompakten Stücken angewandten Nickelsuperoxyd nur langsam reagiert, jedenfalls langsamer als die Permangansäure in der schwefelsauren Lösung erzeugt wird. Allerdings sind hierbei nicht zu kleine Mengen von Mangan vorausgesetzt, Spuren können in Gegenwart von Halogen nicht mehr erkannt werden.

Ist Mangan in der schwefelsauren Lösung in größeren Mengen vorhanden, so wird es durch Nickelsuperoxyd nicht zu Permanganat, sondern zu Manganisulfat oxydiert und kann als solches erkannt werden. In dieser Beziehung ist die Nickelsuperoxydreaktion der Bleisuperoxydreaktion überlegen, die bei manganreichen Lösungen leicht versagt, weil das Manganinitrat, das bei der Umsetzung von Permangansäure mit überschüssigem Manganosalz entsteht, äußerst unbeständig ist, während das Manganisulfat eine verhältnismäßig viel größere Beständigkeit besitzt.

Mit wenig Mangan gibt Nickelsuperoxyd natürlich auch in salpetersaurer Lösung die Permanganatreaktion, es bedarf hierbei nur eines ganz schwachen Erwärmens der Lösung, um sie augenblicklich hervorzurufen; selbstverständlich verhindern größere Manganmengen auch hier wie bei der Reaktion mit Bleisuperoxyd ihr Hervortreten, doch kann die Gegenwart von Mangan auch dann noch an der Ausscheidung von Braunstein erkannt werden.

Auch in phosphorsaurer Lösung wird Manganosalz leicht durch Nickelsuperoxyd zu Permangansäure bezw. Manganiphosphat oxydiert, doch ist die Reaktion weniger empfindlich als in schwefelsaurer und salpetersaurer Lösung.

Verwendet man an Stelle wässeriger Lösungen der Säuren solche in absolutem Alkohol und kühlt diese mit fester Kohlensäure stark ab, so erhält man mit Nickelsuperoxyd, das erst in Wasser, dann mit Alkohol gewaschen wurde, auch mit starken Säuren, wie Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff, einige Zeit beständige, tiefrote Lösungen, die sich gut filtrieren lassen. Auch in diesem Falle handelt es sich indes, aller Wahrscheinlichkeit nach, um nichts anderes, als kolloide Lösungen von Nickelsuperoxyd, wenigstens erwies sich die Lösung in alkoholischer Schwefelsäure nach dem Erwärmen auf 0^0, bei welcher Temperatur sie sich einige Zeit noch klar durchsichtig erhielt, im Ultramikroskop als solche. Bei gewöhnlicher Temperatur verschwindet das Superoxyd rasch unter Bildung von Nickelosulfat und Oxydation des Alkohols zu Aldehyd.

d) Verhalten von Nickelsalzen an der Anode.

Bei der Elektrolyse von Nickelsalzen wurde als einziges Oxydationsprodukt bisher immer nur Nickelsuperoxyd erhalten. Nur bei Lösungen von Nickelsalzen in konzentrierten Kaliumbikarbonatlösungen konnten Erscheinungen beobachtet werden, die auf die Bildung eines Nickelisalzes hinzudeuten schienen.[1]) Auch bei der Elektrolyse cyankalischer mit etwas freiem Alkali versetzter Nickellösungen zwischen Platinelektroden färbt sich die Flüssigkeit zwar gewöhnlich vorübergehend tiefrot, und

1) Tubandt, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 45 (1905) 366, O. Fritze. Dissert. Halle 1909.

man hat die Vermutung ausgesprochen, es hier mit einem Nickelisalz zu tun zu haben. Wie jedoch Tubandt und Fritze gezeigt haben, findet die Rotfärbung an der Kathode, nicht an der Anode statt; und es kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, daß es sich hier nicht um eine Verbindung höherwertigen Nickels, sondern des Suboxyds Ni_3O handelt, die nach Th. Moore[1]) auch auf rein chemischem Wege durch Einwirkung von Zink, Natriumamalgam, Zinnchlorid usw. auf cyankalische Nickellösungen erhalten werden kann.

Elektrolysiert man mit einem Nickelsalz versetzte, auf 0^0 abgekühlte konzentrierte Lösungen von Kaliumbikarbonat zwischen Platin- oder Nickelelektroden bei niederer Stromdichten (< 1 Amp.) und unter Anwendung eines Diaphragmas, so färbt sich unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung die Anodenflüssigkeit rasch schön rot, die Farbe vertieft sich immer mehr, bis die Flüssigkeit schließlich fast schwarz erscheint. In dünnen Schichten oder nach dem Verdünnen mit kalter Kaliumbikarbonatlösung oder mit Eiswasser zeigt sie jedoch noch immer die schöne rote Farbe, ist vollkommen klar und ohne Rückstand filtrierbar.

Die roten Lösungen besitzen ein sehr starkes Oxydationsvermögen; durch Reduktionsmittel oder schwaches Erwärmen werden sie momentan entfärbt. Verdünnen mit Eiswasser führt dagegen keine schnellere Zersetzung herbei. Starke Laugen fällen schwarzes Oxyd.

Diese Lösungen sind äußerst leicht zersetzlich; ein festes Produkt — außer Nickelsuperoxyd — ließ sich daraus nicht gewinnen. Die Bestimmung des Nickel- und Sauerstoffgehaltes der Lösungen legte zunächst die Vermutung nahe, daß man in der Lösung eine Verbindung dreiwertigen Nickels vor sich hat. Nach den inzwischen bei den oben angeführten Lösungen gemachten Erfahrun-

---

1) Chem. News 68 (1894) 295, 71 (1895) 81.

gen, kann diese Ansicht kaum mehr aufrecht erhalten werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich hier wie dort um kolloide Lösungen von Nickelperoxyd. Alle Versuche, aus den verschiedenen roten Lösungen eine Verbindung höherwertigen Nickels zu isolieren, blieben dementsprechend völlig ergebnislos und müssen nach den gemachten Erfahrungen als aussichtslos betrachtet werden. Jedenfalls ist einstweilen kein Grund vorhanden, nach den bekannten Tatsachen die Existenz eines Nickelisalzes als erwiesen oder auch nur als wahrscheinlich zu betrachten.

Zum Vergleich mit dem Nickelsuperoxyd habe ich auch das Verhalten der Superoxyde des Kobalts, Mangans und Bleis bei der Umsetzung mit verdünnten Säuren untersucht.

Kobaltdioxyd wurde nach den Angaben Hüttners[1]) durch Oxydation von Kobaltohydroxyd unter Eiskühlung als grüner, dem Nickelohydroxyd äußerst ähnlicher Niederschlag erhalten. Es löst sich zum Unterschied vom Kobaltihydroxyd in verdünnten Säuren sehr schnell unter Bildung von Kobaltosalz und Zurücklassung eines braunen Körpers, gewöhnlichen Kobaltihydroxyds. Die erhaltene Lösung scheidet aus Jodkalium Jod aus, wie die entsprechenden Nickellösungen, jedoch meistens nicht so kräftig. Wasserstoffsuperoxyd war nie nachzuweisen. Daß die Jodausscheidung nicht auf gebildetes Kobaltisalz zurückgeführt werden kann, wurde dadurch nachgewiesen, daß alles Kobalt mit Kalilauge ausgefällt wurde. Das Filtrat schied auch dann nach dem Ansäuern momentan Jod aus Jodkalium aus. Auch Kobaltdioxyd bildet bei der Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure also Caro'sche bezw. Perschwefelsäure in kleinen Mengen.

In ganz analoger Weise wurden Mangan und Bleisuperoxyd behandelt. Auch hier wurden dieselben Resultate wie beim Nickel- und Kobaltsuperoxyd erhalten.

---

1) Hüttner, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 50, 90.

Auch bei der Umsetzung dieser drei Oxyde mit Phosphorsäure treten Erscheinungen auf, die wie beim Nickelsuperoxyd auf die Bildung von Phosphormonopersäure schließen lassen.

Zusammenfassung.

1) Bei der Umsetzung von Nickelsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure wird kein Wasserstoffsuperoxyd, sondern Perschwefelsäure bezw. Caro'sche Säure, bei der Umsetzung mit Phosphorsäure, Phosphormonopersäure gebildet.

2) Bei der Auflösung von Nickelsuperoxyd in angesäuerter Kaliumcyanidlösung entsteht kein Wasserstoffsuperoxyd; das nach Ausfällen des Nickelcyanids in den Lösungen vorhandenen Wasserstoffsuperoxyd verdankt seine Entstehung einem Autoxydationsprozeß.

3) Die bei der Behandlung von Nickelsuperoxyd mit Phosphorsäure, Essigsäure und anderen schwachen Säuren sowie die bei der Elektrolyse von Nickelsalzen in Bikarbonatlösungen entstehenden roten Lösungen sind kolloide Nickelsuperoxydlösungen. Nickelisalze scheinen nicht zu existieren. Die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Existenz von Nickelisalzen werden als irrtümlich nachgewiesen.

4) Es wird eine empfindliche Reaktion auf Mangan mit Hilfe von Nickelsuperoxyd angegeben.

5) Kobalt-, Mangan- und Bleisuperoxyd verhalten sich gegen verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure dem Nickelsuperoxyd analog.

II. Über die Jodide und Polyjodide des Nickels, Kobalts und Mangans.

Die Jodwasserstoffsäure sowie zahlreiche ihrer Salze besitzen die Fähigkeit, in wäßriger Lösung Jod zu addieren. Die relative Menge des aufgenommenen Jods wächst mit der Konzentration der Lösungen; in hochkonzentrierter Jodkaliumlösung z. B. können sich bis zu 8 Atomen Jod [1]) mit einem Molekül KJ vereinigen. Von den dabei entstehenden Polyjodiden haben indes nur wenige auch in fester Form isoliert werden können. [2])

Beim Verdünnen der konzentrierten Lösungen fällt stets so viel Jod wieder aus, daß auf 1 Molekül Jodid nur 2 Atome Jod gelöst bleiben. Aus diesen verdünnten Lösungen wird bei beliebig fortgesetzter Verdünnung kein Jod mehr abgeschieden.

Eingehendere Untersuchungen über die Zusammensetzung und die Existenzbedingungen der Polyjodide sind nur bei den Jodiden der Alkali- und Erdkalimetalle vorhanden; bei den übrigen Jodiden ist man meist nicht weit über die Konstatierung der Tatsache, daß die wäßrigen Lösungen Jod zu lösen vermögen, hinausgekommen.

Über die Konstitution dieser Polyjodide gehen die Meinungen auseinander. Entgegen der gewöhnlichen Auffassung, daß die Verbindung KJ_3, das bekannteste und

1) Dawson. Proceed. Chem. Soc. 20. 54—55.

2) Johnson. Chem. News 34. (1876). 222; Wells, Wheeler und Penfield. Zeitschr. f. anorg. Chem. 2. (1892). 255; Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 30. 113.

meist untersuchte der Polyjodide, das Kaliumsalz einer Trijodwasserstoffsäure darstelle und dementsprechend in $K^{\cdot}$ und J'_3 dissoziiere, gelangt z. B. Lami[1]) auf Grund von Überführungsmessungen zu dem Schluß, daß die elektrolytische Dissoziation dieses Salzes nach dem Schema

$$KJ_3 \rightleftarrows KJ_2^{\cdot} + J'$$

erfolgt.

Bei meinen Untersuchungen über die Peroxyde der Metalle der Eisengruppe beobachtete ich, daß die Jodide dieser Metalle in wäßriger Lösung sehr große Mengen von Jod aufnehmen, und daß auch die festen Salze beim Schmelzen mit Jod Polyjodide zu bilden vermögen. Unter diesen zeichnen sich die Verbindungen von der Form $MeJ_2 . J_2$ durch besondere Stabilität aus. Ich habe die Lösungen dieser Tetrajodide des Nickels, Kobalts und Mangans zwecks Aufklärung ihrer Konstitution einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Es sollen an dieser Stelle zunächst nur die Resultate von Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen, so wie die entsprechenden Daten für die einfachen Jodide, die bisher ebenfalls noch nicht gemessen waren, angeführt werden.

Ausgangsmaterialien: Als Ausgangsmaterialien verwendete ich von Kahlbaum bezogene Salze. Da diese eine große Menge basischer Salze und freies Jod enthielten, mußten sie mehrmals sorgfältig umkristallisiert werden. Sie wurden gelöst, von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und auf dem Wasserbade bei mäßiger Temperatur eingedampft. Letztere Vorsichtsmaßregel mußte angewandt werden, da die Salze sich sonst leicht wieder zersetzen. Die aus den hochkonzentrierten Lösungen sich ausscheidenden Kristalle wurden dann noch mehrmals in gleicher Weise behandelt, schließlich auf eine Siebplatte in einen

---

1) Lami: Boll. Chim. Farm. 47 (1908) 435—41.

Trichter gebracht, durch Abtropfenlassen von der Mutterlauge befreit, dann schnell mit Leitfähigkeitswasser abgespült und sofort in solchem aufgelöst.

Nickeljodid: Die Lösung in Wasser stellt eine rein grüne Flüssigkeit dar, die beim Eindampfen über schmutziggrün in eine braune Lösung übergeht, aus der sich wasserhaltige Kristalle von der Zusammensetzung $NiJ_2 + 6H_2O$ ausscheiden. Es sind blaugrüne, leicht zerfließliche Säulen oder Prismen.

Kobaltjodid: Die wäßrige Lösung ist verdünnt rosa gefärbt, konzentrierter dunkelrot, gesättigt grün. Aus der grünen Lösung scheiden sich je nach der Temperatur verschiedene Hydrate aus. Am leichtesten gewinnt man das Hydrat $CoJ_2 + 6H_2O$.

Manganjodid: Die Lösung in Wasser ist nahezu farblos, konzentriert schwach gelblich gefärbt. Aus übersättigten Lösungen des Manganjodids konnte ich sehr große undurchsichtige Kristalle von prismatischer Form mit unscharfen Ecken und Kanten erhalten.

Analyse der Lösungen: Um festzustellen, ob die erhaltenen Lösungen vollkommen rein seien und nicht etwa basisches Salz oder überschüssiges Jod enthielten, wurden sie sorgfältig analysiert.

Nickel und Kobalt wurden aus den Lösungen nach Zufügung von Ammoniak elektrolytisch abgeschieden. Diese Methode liefert, wie auch aus den unten angeführten Tabellen zu entnehmen ist, sehr gute Resultate. Die vollständige Abscheidung des Metalls erfordert jedoch infolge der Gegenwart von Halogen verhältnismäßig viel Zeit und bietet besonders bei den Polyjodidlösungen infolgedessen vor der Bestimmung der Metalle als Sulfat keinen nennenswerten Vorteil. Es wurden deshalb beide Methoden angewendet. Mangan wurde nur als Sulfat bestimmt. Die Bestimmung des Jodes erfolgte durch Titration nach Vol-

hard. Die Methode liefert im Gegensatz zur Chlorbestimmung auf gleichem Wege auch bei sehr verdünnten Lösungen vollkommen sichere Resultate.

Wie die Analysen zeigen, waren die Salzlösungen absolut rein; basische Salze oder freies Jod waren darin nicht enthalten. Da die Metall- und Halogenbestimmung stets gut zueinander passende Resultate ergaben, wurde zur genauen Konzentrationsbestimmung der Lösungen später nur die Jodmenge ermittelt.

Die Analyse der Polyjodidlösungen wurde in analoger Weise durchgeführt. Das von den Lösungen aufgenommene Jod wurde durch Titration mit Thiosulfat, dann das Gesamtjod nach Volhard bestimmt. Die Differenz beider ergibt das gebundene Jod. Subtrahiert man von dem durch Thiosulfat titrierbarem Jod noch die im Wasser gelöste Menge, so erhält man die Menge des von den gelösten Salzen addierten Jodes. Zur Kontrolle wurden bei den Polyjodidlösungen häufig Metallbestimmungen ausgeführt und dabei stets gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Halogenbestimmung erzielt. Als Titrierflüssigkeiten dienten durchgängig $^1/_{50}$ normale Lösungen.

Tabelle I und II enthalten die Analysenresultate für Jodide und Polyjodide; in den einzelnen Spalten von Tab. I werden angeführt: das der Analyse unterworfene Salz, die Anzahl ccm Lösung, in denen die verzeichneten Mengen Substanz enthalten sind, die Menge Metall aus der Sulfatbestimmung, die Menge Metall aus der elektroanalytischen Bestimmung, die Menge Metall aus der Jodbestimmung berechnet, schließlich die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen voneinander in % ausgedrückt.

Tab. I.

Zu analysierendes Salz	Anzahl ccm Lösung	gr Metall best. als Sulfat	gr Metall elektroanal. best.	gr Metall. berechnet aus dem titrierten Jod	Höchste Abweichungen ausgedrückt in %
NiJ_2	100	5,6250 gr	5,6270 gr	5,6285 gr	0,06 %
NiJ_2	100	5,0000 gr	4,9950 gr	4,9999 gr	0,1 %
CoJ_2	100	4,3125 gr	4,3100 gr	4,3088 gr	0,09 %
MnJ_2	100	5,2904 gr		5,2901 gr	0,06 %
MnJ_2	100	15,6075 gr		15,6100 gr	0,03 %

Die einzelnen Spalten der Tab. II enthalten: die zu analysierende Polyjodidlösung, Anzahl der ccm, auf die sich die Analysenzahlen beziehen, das addierte Jod, das Gesamtjod, das an Metall direkt gebundene Jod, das daraus berechnete Metall, das aus der Sulfat- oder elektroanalytischen Bestimmung berechnete Metall.

Tab. II.

Polyjodid	Anzahl ccm Lösung	addiertes Jod	Gesamtjod	An Metall gebundenes Jod	Daraus berechnetes Metall	Als Sulfat oder elektroanal. bestimmtes Metall
Nickelpolyjodid	100	32,1291 gr	51,6906 gr	19,5615 gr	4,5389 gr	4,5383 gr
Kobaltpolyjodid	100	24,6250 gr	41,7268 gr	17,1018 gr	3,9739 gr	3,9750 gr
Manganpolyjodid	100	38,2200 gr	60,6456 gr	22,4240 gr	4,8550 gr	4,8590 gr

Polyjodide.

Zur Herstellung der Polyjodidlösungen wurden die wäßrigen Lösungen der Jodide mit feingepulvertem Jod bei 25^0 im Thermostaten geschüttelt. Nach bestimmten Zeiten wurde die Menge des addierten Jods, des Gesamtjods und der Metallgehalt der Lösungen bestimmt. Das Schütteln wurde solange fortgesetzt, bis sich die Menge des aufgenommenen Jods nicht mehr änderte. Es ergab sich, daß die verdünnten Lösungen von etwa $^1/_{10}$ molar abwärts stets auf 1 Molekül Jodid 2 Atome Jod aufnehmen,

niemals mehr, aber auch nicht weniger; selbst die verdünntesten Lösungen enthalten noch 2 Atome addiertes Jod auf 1 Molekül Jodid. In ihnen muß also ein Polyjodid von der Formel MeJ_4 angenommen werden. Die konzentrierteren Lösungen dagegen nehmen mit wachsender Konzentration zunehmend mehr Jod auf. Der Sättigungszustand der konzentrierteren Lösungen an Jod wird nur sehr langsam erreicht, bei höherer Konzentration konnte der Grenzwert der Aufnahmefähigkeit nicht mehr festgestellt werden. Die Lösungen wurden mit zunehmendem Jodgehalt so dickflüssig, daß schließlich eine genaue Analyse kaum zu bewerkstelligen war, da sich das ungelöste Jod in der dicken Masse nur sehr langsam absetzte. Bei der Aufnahme von Jod dehnt sich die Lösung stark aus, der Metallgehalt nimmt daher in der gleichen Flüssigkeitsmenge im selben Maße ab. Auf Wasserzusatz scheiden die konzentrierten Lösungen das Jod zum Teil wieder aus. 2 Jodatome bleiben aber auf 1 Molekül Jodid immer gelöst, soweit man die Lösungen auch verdünnen mag. Man erhält also von beiden Seiten die gleichen Lösungen. Die Tetrajodide sind demnach im Gegensatz zu den höheren Polyjodiden in Lösung völlig beständig.

Die näheren Daten sind in den folgenden Tabellen III, IV und V zusammengestellt.

Tab. III.

Die Tabelle enthält die Analysenresultate der durch Schütteln erhaltenen höheren Polyjodide. Angeführt ist außer der Konzentration der Ausgangslösung, der Gehalt der Polyjodidlösung in 100 ccm an addiertem Jod, vorhandenem Metall, daraus berechnetem gebundenen Jod; Abnahme des Jodidgehaltes, die in der entsprechenden Wassermenge gelöste Jodmenge, die nach Subtraktion des im Wasser gelösten Jods für das Polyjodid in Rechnung zu setzende Menge addiertes Jod, schließlich die berechnete Zusammensetzung des Polyjodids.

IIIa. Nickelpolyjodide.

Ausgangslösung		Polyjodidlösung 100 ccm						
100 ccm enthalten		gr addiertes Jod	gr Ni	gr Jod an Ni gebunden	Abnahme des NiJ_2-gehaltes	100 ccm Wasserlösen bei 25° gr Jod	Addiertes Jod	Zusammensetzung des Polyjodids
gr Ni	gr Jod							
A. 5,6250	24,3500 gr	nach 12 Stdn. 38,0100 gr	5,0405 gr	21,8055 gr	3,1290 gr	0,03312 gr	37,9769 gr	$NiJ_{5 \cdot 49}$
B. 5,6250	24,3500 gr	nach 27 Stdn. 38,5600 gr	5,1225 gr	22,1602 gr	2,6988 gr	0,03312 gr	38,5269 gr	$NiJ_{5 \cdot 48}$
		nach 51 Stdn. 38,6300 gr	5,0450 gr	21,8176 gr	3,1141 gr	0,03312 gr	38,5969 gr	$NiJ_{5 \cdot 5}$
		nach 75 Stdn. 38,6300 gr	5,0450 gr	21,8176 gr	3,1141 gr	0,03312 gr	38,5969 gr	$NiJ_{5 \cdot 5}$
C. 5,0000	21,6303 gr	nach 1 Std. 32,1291 gr	4,5383 gr	19,5828 gr	2,4692 gr	0,03312 gr	32,0960 gr	$NiJ_{5 \cdot 29}$
		nach 52 Stdn. 32,2723 gr	4,5383 gr	19,5828 gr	2,4692 gr	0,03312 gr	32,2392 gr	$NiJ_{5 \cdot 3}$
		nach längeren Weiterschüttl. 32,2723 gr	4,5383 gr	19,5828 gr	2,4692 gr	0,03312 gr	32,2392 gr	$NiJ_{5 \cdot 3}$

IIIb. Kobaltpolyjodide.

Ausgangslösung		Polyjodidlösung 100 ccm						
100 ccm enthalten:		gr addiertes Jod	gr Co	gr Jod an Co gebunden	Abnahme des Co_2J_2 gehalts	100 ccm Wasser lösen bei 25° gr Jod	Addiertes Jod	Formel des Polyjodids
gr Co	gr Jod							
A. 4,3103	18,5509	nach 51 Stdn.						
		24,6250	3,9750	17,1087	1,7775	0,03312	24,5929	$CoJ_{4.89}$
		nach 75 Stdn.						
		24,6604	3,9680	17,0786	1,8146	0,03312	24,6273	$CoJ_{4.9}$
		nach 99 Stdn.						
		24,6604	3,9680	17,0786	1,8146	0,03312	24,6273	$CoJ_{4.9}$

IIIc. Manganpolyjodide.

Ausgangslösung		Polyjodidlösung 100 ccm						
100 ccm enthalten:		gr addiertes Jod	gr Mn	gr Jod an Mn gebunden	Abnahme des MnJ_2 gehalts	100 ccm Wasser lösen bei 25° gr Jod	Addiertes Jod	Formel des Polyjodids
gr Mn	gr Jod							
A. 5,2887	24,4250	nach 27 Stdn. 38,2200	4,8590	22,4256	3,7054	0,03312	38,1869	$MnJ_{5\cdot4}$
		nach 51 Stdn. 38,2200	4,8590	22,4256	3,7054	0,03312	38,1869	$MnJ_{5\cdot4}$
		nach 75 Stdn. 38,2200	4,8590	22,4256	3,7054	0,03312	38,1869	$MnJ_{5\cdot4}$
B. 15,6075	72,0078	nach 27 Stdn. 78,7365	12,6209	58,3092	16,7452	0,03312	78,7034	$MnJ_{4\cdot69}$
		nach 51 Stdn. 110,2099	11,4600	52,9119	23,3034	0,03312	110,1768	$MnJ_{6\cdot16}$ *)

*) Bei weiterem Schütteln wurde die Lösung so dickflüssig, daß das suspendierte Jod sich nicht mehr absetzte, und keine übereinstimmenden Analysenresultate mehr erhalten werden konnten.

Tab. IV.

Die Tabelle enthält die Analysenresultate der durch Schütteln erhaltenen Tetrajodidlösungen in dergleichen Anordnung wie Tabelle III.

IVa. Nickeltetrajodid.

Ausgangslösung		Polyjodidlösung 100 ccm						
100 ccm enthalten:		gr addiertes Jod	gr Ni	gr Jod an Ni gebunden	Abnahme des NiJ_2 gehalts	100 ccm Wasser lösen gr Jod	Addiertes Jod	Formel des Polyjodids
gr Ni	gr Jod							
A. 0,5270	2,2789	nach 1 Stde. 2,2850	0,5210	2,2530	0,0313	0,03312	2,2519	
		nach 24 Stdn. 2,2860	0,5210	2,2530	0,0313		2,2529	NiJ_4
		nach 48 Stdn. 2,2860	0,5210	2,2530	0,0313		2,2529	
B. 0,5625	2,4410	nach 48 Stdn. 2,4320						
		nach 72 Stdn. 2,4330	0,5550	2,4000	0,0475	0,03312	2,3999	NiJ_4
		nach 96 Stdn. 2,4330	0,5550	2,4000	0,0475		2,3999	

IVb. Kobalttetrajodid.

Ausgangslösung		Polyjodidlösung 100 ccm						
100 ccm enthalten:		gr addiertes Jod	gr Co	gr Jod an Co gebunden	Abnahme des CoJ_2 gehalts	100 ccm Wasser lösen bei 25° gr Jod	Addiertes Jod	Formel des Polyjodids
gr Co	gr Jod							
A. 0,4311	1,8548	nach 48 Stdn. 1,8500						
		nach 72 Stdn. 1,8660	0,4261	1,8333	0,0265	0,03312	1,8329	CoJ_4
		nach 96 Stdn. 1,8660	0,4261	1,8333	0,0265	0,03312	1,8328	
B. 0,4567	1,9649	nach 48 Stdn. 1,9690	0,4502	1,9361	0,0355	0,03312	1,9359	CoJ_4
		nach 72 Stdn. 1,9690	0,4502	1,9361	0,0355		1,9350	

IVc. Mangantetrajodid.

Ausgangslösung		Polyjodidlösung 100 ccm						
100 ccm enthalten								
gr Mn	gr Jod	gr addiertes Jod	gr Mn	gr Jod an Mn gebunden	Abnahme des MnJ_2 gehalts	100 ccm Wasser lösen bei 25° gr Jod	Addiertes Jod	Formel des Polyjodids
A. 0,6610	3,0507	nach 1 Std.						
		3,0469	0,6530	3,0129	0,0458	0,03312	3,0131	MnJ_4
		nach 24 Stdn.						
		3,0470	0,6530	3,0129	0,0458	0,03312	3,0131	MnJ_4
B. 0,5000	2,3076	nach 24 Stdn.						
		2,2302						
		nach 48 Stdn.						
		2,2432	0,4924	2,2730	0,0420	0,03312	2,2430	MnJ_4
		nach 72 Stdn.						
		2,2432	0,4924	2,2730	0,0420		2,2430	

Tab. V.

Tabelle V enthält die Analysenresultate der durch Verdünnung einer konzentrierten Polyjodidlösung mit Wasser erhaltenen Tetrajodidlösungen.

100 ccm Lösung enthalten:					
gr addiertes Jod	gr Me	an das Metall gebundenes Jod	100 ccm lösen bei 25° gr Jod	Im Polyjodid addiertes Jod	Formel des Polyjodids
A. Ni J_4 2,860	0,5214	2,2532	0,03312	2,2529	Ni J_4
B. Co J_4 1,8660	0,4260	1,8333	0,03312	1,8328	Co J_4
C. Mn J_4 3,0470	0,6541	3,0128	0,03312	3,0138	Mn J_4

Bestimmung der Hydrolyse.

Da es nicht ausgeschlossen schien, daß die Salze in wäßriger Lösung Hydrolyse erleiden, die die Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen stark beeinflussen konnte, habe ich den Grad derselben quantitativ zu bestimmen versucht. Hierfür stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die sich gründen auf die Messung der katalytischen Wirkungen, welche von den bei der Hydrolyse gebildeten Wasserstoffionen ausgeübt werden, auf die Bestimmung abnormer elektrischer Leitfähigkeit, oder endlich auf das elektromotorische Verhalten der Wasserstoffionen an einer Wasserstoffelektrode.

Ich habe mich in erster Linie der letztgenannten Methode[1]) bedient, die es gestattet, Wasserstoffkonzentrationen bis hinab zu 10^{-6} sicher zu messen. Die benutzten Wasserstoffelektroden hatten die von Wilsmore angegebene Form. Als Bezugselektrode diente die $^1/_{10}$ n-Kalomelelektrode, deren Potential sehr genau definiert ist.[2]) Als Zwischenelektrolyt wurde gesättigte Chlorkalium-

1) Denham. Journ. Chem. Soc. 93. 41—63. Zeitschr. f. anorg. Chem. 57. 360—377, 378—394; N. Bjerrum, Zeitschr. f. phys. Chem. 59. 336—383.

2) Auerbach. Zeitschr. f. Elektrochem. XVIII. 13—18.

lösung verwendet. Gemessen wurde nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode unter Benutzung eines Kompensationsapparates nach Wilsmore und eines empfindlichen Spiegelgalvanometers. Die Versuchstemperatur, deren Konstanz durch einen Wasserthermostaten geregelt wurde, betrug 25°.

Das Potential einer Wasserstoffelektrode ist gegeben durch die Formel:

$$\pi_0 - \pi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \ln [H^\cdot] = \frac{RT}{\varepsilon \cdot 0 \cdot 4343} \log [H^\cdot].$$

Darin bedeuten:

π_1 das zu messende Potential der Lösung mit der Wasserstoffionenkonzentration $[H^\cdot]$,

π_0 das Potential der Normal-Wasserstoffelektrode,

R, T und ε haben die gewöhnliche Bedeutung.

Nach Einsetzung dieser Werte und Übergang vom natürlichen zum Briggsschen Logarithmus ergibt sich daraus für die Versuchstemperatur von 25°

$$\pi_0 - \pi_1 = 0.0591 \log [H^\cdot].$$

Da nicht gegen die Normal-Wasserstoffelektrode gemessen wurde, sondern gegen die $^1/_{10}$ normale Kalomelelektrode, so tritt für π_0 hier deren Potential = 0.337 Volt ein, also

$$0.337 - \pi_1 = 0.0591 \log [H^\cdot],$$

woraus sich dann leicht $[H^\cdot]$ berechnen läßt.

Denham erhielt bei seinen Messungen des Hydrolysengrades von Schwermetallsalzen im Allgemeinen keine konstanten Werte. Auch bei meinen Versuchen gelang es mir anfangs nicht übereinstimmende Resultate zu erzielen. Erst nachdem für jede einzelne Messung die verwendete Platinelektrode neu ausgeglüht und frisch platiniert war, konnten leidlich konstante Werte erhalten werden. Gewöhnlich zeigten die Potentiale sich mit der Zeit veränderlich. Die elektromotorische Kraft der Ketten nahm allmählich zu bis zu einem Maximum, um dann wieder auf einen

Wert herabzusinken, auf dem sie konstant blieb. Diese Erscheinung dürfte zum Teil in einer zeitlichen Veränderung des Hydrolysengrades, zum Teil aber auch in der Tatsache begründet sein, daß an platiniertem Platin die Jodide teilweise Zersetzung erleiden.

Tabelle VI gibt die Resultate meiner Messungen an Lösungen verschiedener Konzentrationen wieder.

Tab. VI.

Verwendete Lösung	Konzentration der Lösung	Elektromotorische Kraft der gemessenen Kette in Volt	Konzentration der Wasserstoffionen
NiJ_2	$^1/_{20}$ mol	0,6720 Volt	$10^{-5.72}$
NiJ_2	$^1/_{20}$ mol	0,6780	
NiJ_2	$^1/_{100}$ mol	0,6800	$10^{-5.81}$
NiJ_2	$^1/_{100}$ mol	0,6810	
CoJ_2	$^1/_{20}$ mol	0,6260	$10^{-4.90}$
CoJ_2	$^1/_{20}$ mol	0,6275	
CoJ_2	$^1/_{100}$ mol	0,6300	$10^{-4.95}$
CoJ_2	$^1/_{100}$ mol	0,6300	
MnJ_2	$^1/_{20}$ mol	0,6020	$10^{-4.45}$
MnJ_2	$^1/_{20}$ mol	0,5930	
MnJ_2	$^1/_{100}$ mol	0,6040	$10^{-4.54}$
MnJ_2	$^1/_{100}$ mol	0,6060	

Die Wasserstoffionenkonzentration ist, wie man sieht, sehr klein, die Salze sind also nur in sehr geringem Grade hydrolytisch gespalten. Die Leitfähigkeits- und Überführungswerte der Salze werden durch die Hydrolyse nur wenig beeinflußt. Das geht auch aus den Leitfähigkeitsmessungen selbst hervor. Nach Ostwald weisen analog gebaute normal dissoziierte Salze in den Werten der Äquivalentleitfähigkeiten zwischen gleichen Verdünnungen eine annähernd konstante Differenz auf, es besteht z. B. die Beziehung

$$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = C \cdot n_1 \cdot n_2 ,$$

worin bedeuten:

C eine Konstante nahe 10,

n_1 und n_2 die Wertigkeiten der vorhandenen Jonen.

Nach Ley,[1]) von dem umfangreiche Untersuchungen über die Bestimmung der Hydrolyse aus der Leitfähigkeit von Chlorionen zweiwertiger Metallbasen vorliegen, beträgt der normale Wert für $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ abgerundet 19.

Tabelle VII, in welcher die Resultate meiner Messungen für die fraglichen Verdünnungen für NiJ_2, CoJ_2 und MnJ_2 zusammengestellt sind, zeigt, daß sich diese Salze völlig normal verhalten.

Tab. VII.

Jodidlösung	λ_{1024}	λ_{32}	$\lambda_{1024}-\lambda_{32}$
NiJ_2	121,76	103,09	18,67
CoJ_2	120,45	102,43	18,02
MnJ_2	123,08	103,98	19,10

Schließlich habe ich noch auf einem dritten Wege feststellen können, daß bei diesen Salzen bei der Stromleitung die Hydrolyse keine wesentliche Rolle spielen kann. Ich beobachtete, daß in verdünnten Lösungen bei kleinen Stromstärken die Metalle an der Kathode nicht als solche, sondern als Hydroxyde abgeschieden werden. Ließ sich nachweisen, daß diese Abscheidung gemäß dem Faradayschen Gesetze erfolgt, so ist damit erwiesen, daß die Salze nicht hydrolytisch gespalten sind. Dies ist wie aus nachstehender Tabelle zu entnehmen ist, tatsächlich der Fall. Als Elektrolysengefäß diente bei diesen Versuchen ein U-rohr, das durch einen Wattepfropf an seiner Biegung in Kathoden- und Anodenraum getrennt war. Diese Scheidung war nötig, da das an der Kathode sich abscheidende Hydroxyd nicht fest an dieser haftet, sondern sich schnell in der ganzen Flüssigkeit verteilt. Die Watte hinderte das Hinüberwandern in den Anodenraum. Als

1) Ley, Zeitschr. f. phys. Chem. 30 (1899) 193.

Kathode diente ein kleines Platinblech, als Anode ein amalgamierter Zink- oder Cadmiumstab. Zur Strommessung war ein Silbergewichtscoulometer in den Stromkreis eingeschaltet.

Das ausgeschiedene Hydroxyd wurde abfiltriert, gut gewaschen und schließlich als Sulfat bestimmt. Tabelle VIII enthält die Angabe der Konzentration der verwendeten Lösung, die im Voltameter abgeschiedene Silbermenge, die daraus berechnete Metallmenge und die aus dem abgeschiedenen Hydroxyd ermittelte Metallmenge.

Tab. VIII.

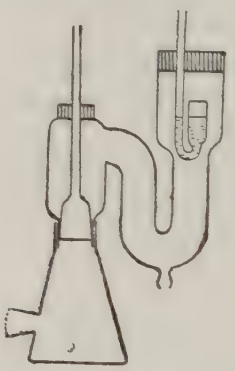
Lösung	Im Voltameter abgeschiedenes Ag	Aus dem Ag berechnetes Metall	Aus d. Sulfat berechnetes Metall
$^1/_{200}$ mol NiJ_2	0,0910	0,0249	0,0248
$^1/_{200}$ mol CoJ_2	0,1300	0,0355	0,03543
$^1/_{200}$ mol MnJ_2	0,1226	0,0312	0,03125
$^1/_{200}$ mol MnJ_2	0,1194	0,0608	0,06072

Die Abscheidung der Metalle erfolgt streng gemäß dem Faradayschen Gesetz, die Salze erleiden also keine merkbare Hydrolyse.

Überführungsmessungen.

Überführungsmengen an Schwermetallsalzen sind bisher nur in geringer Anzahl ausgeführt worden. Ganz besonders sind die Beweglichkeiten für Nickel, Kobalt und Mangan nicht sicher ermittelt. Es bot sich daher die Gelegenheit, an dieser Stelle einen Beitrag zur Kenntnis der Ionenbeweglichkeiten dieser Metalle zu liefern. Die im Folgenden mitgeteilten Messungen wurden mit großer Sorgfalt ausgeführt. Vor allen Dingen wurde auf die Reindarstellung der verwandten Lösungen großer Wert gelegt.

Für die Überführungsmessungen wurde ein Apparat von beistehender Form verwendet.



Eine genaue Beschreibung desselben gibt Jahn,[1]) der mit seinen Schülern eine große Anzahl von Überführungsmessungen damit ausgeführt hat. Der Apparat wurde in 2 verschiedenen Größen von 350 und 500 ccm Inhalt angewandt. Der größere diente zur Untersuchung der verdünntesten Lösungen, bei denen nur bei sehr großem Elektrodenabstand die Erhaltung einer neutralen Mittelschicht gewährleistet ist. Noch bei Verdünnungen von $^1/_{400}$ normal, konnten auf diese Weise recht gute Werte erzielt werden. Der Überführungsapparat wurde in einen großen Glastrog mit Wasser eingebaut, dessen Temperatur konstant bei 18° gehalten wurde. Als Anode diente ein amalgamierter Zink- oder Kadmiumstab, als Kathode Quecksilber, welches mit einer gesättigten Lösung des untersuchten Salzes überschichtet wurde. Zur Messung der Strommenge diente ein Silbervoltameter, dessen Angaben meist noch durch ein zweites kontrolliert wurden.

Größte Sorgfalt wurde auf die Analyse der Lösungen verwendet, stets auch Kontrollbestimmungen ausgeführt. Nur diejenigen Versuche wurden berücksichtigt, bei denen

1) Jahn, Zeitschr. f. phys. Chem. 37 (1901) 673—712. 38 (1901) 137.

die Analysenresultate untereinander Abweichungen von höchstens 0,15 % aufwiesen.

Außer den Überführungszahlen der Jodide des Nickels, Kobalts und Mangans habe ich auch die des Kadmium-, Barium- und Kaliumjodids bestimmt. Da diese Salze mit Ausnahme von Kaliumjodid alle zur Komplexbildung neigen, wurden die Messungen bis zu Verdünnungen fortgeführt, bei denen sicher der Grenzwert der Überführungszahlen erreicht war. Überführungsmessungen an Kadmium- und Kaliumjodid sind bereits wiederholt ausgeführt worden. Wie folgende Zusammenstellung zeigt, weisen meine Bestimmungen mit diesen älteren eine recht gute Übereinstimmung auf.

Tab. IX.

	Verdünnung in Litern	Bestimmung des Verfassers	Ältere Bestimmungen
CdJ_2	100	0,5493	0,557 Jahn
CdJ_2	100	0,5529	0,552 Kümmel
KJ	20		0,505 Bein
KJ	24		0,492 Hittorf
KJ	100	0,490	

Die Tabellen enthalten folgende Daten:

1. das Volum in Litern, in dem 1 Mol des Salzes gelöst ist,
2. die Analyse der Ausgangslösung: Es wurde nur das Jod titrimetrisch bestimmt,
3. die Analyse der neutralen Schicht,
4. die im Voltameter abgeschiedene Silbermenge,
5. das Gewicht der Anodenflüssigkeit inklusive des aufgelösten Anodenmetalls,
6. die Analyse der Anodenlösung,
7. die Überführungszahl des Anions,
8. die Überführungszahl des Kations,
9. die Versuchstemperatur,
10. die verwendete Stromstärke.

Tabelle X. Nickeljodid.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Volum, das 1 Mol Nickeljodid gelöst enthält L	Analyse der ursprünglichen Lösung: Einzelanal. gr Jod in 100 gr Lg.	Mittel	Analyse der neutralen Schicht gr Jod in 100 gr Lg.	Im Voltameter abgeschiedene Ag Menge	Gewicht der Anodenflüssigkeit	Analyse der Anodenlös.: Einzelanal. gr Jod in 100 gr Lg	Mittel	Überführungszahlen: des Anions	des Kations	Temperatur Grad	Stromstärke in Milliampère
300	0,08300 0,08292	0,082965	0,08288	0,1268	140,0536	0,14802 0,14805	0,14803	0,6040	0,3960	18,1	5—7
300	0,08300 0,08292	0,082965	0,08904	0,1421	140,0195	0,15507 0,15526	0,1552	0,6046	0,3954	18,1	5—6,8
269	0,09461 0,09467	0,09464	0,0946	0,1536	140,4379	0,17183 0,17190	0,1719	0,6010	0,3990	18,0	5—10
197	0,12758 0,12750	0,12754	0,1274	0,1680	134,7366	0,2165 0,2164 0,2166	0,2165	0,6063	0,3937	18,0	15
20,2	0,2574 1,2581	1,2578	1,2579	0,1490	135,6622	1,3389 1,3382	1,3386	0,6373	0,3627	18,0	15
21,5	1,1809 1,1811	1,1810	1,1812	0,1476	138,6993	1,2595 1,2598	1,2597	0,6384	0,3616	19,9	15

Tabelle XI. Kobaltjodid.

432	0,5881 0,5881	0,05881	0,05885	0,1368	140,9846	0,1281 0,1279	0,1280	0,6040	0,396	18,0	5—8
432	0,5881 0,5881	0,05881	0,05888	0,1510	140,0754	0,1338 0,1339	0,13386	0,6064	0,3936	17,8	5—8
173	0,1468 0,1470	0,1469	0,1468	0,2010	135,3377	0,2577 0,2376	0,23765	0,6034	0,3964	21,2	15
187	0,1359 0,1358	0,13585	0,1360	0,1494	137,0487	0,2123 0,2125	0,2124	0,6024	0,3976	18,5	15
203,5	0,12305 0,12295	0,12300	0,1230	0,1425	141,1957	0,1947 0,1949	0,1948	0,6062	0,3938	18,2	5—8
20,8	1,2218 1,2214	1,2216	1,2213	0,1565	139,9985	1,3018 1,3016	1,3017	0,6192	0,3808	18,0	15
20,8	1,2218 1,2214	1,2216	1,2225	0,1600	139,8958	1,3041 1,3039	1,3043	0,6243	0,3757	18,0	15

Tabelle XII. Manganjodid.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
363	0,07004 0,07008	0,07006	0,06999	0,1812	137,7451	0,1642 0,1649	0,16455	0,6084	0,3916	18,1	15
363	0,07004 0,07008	0,07006	0,07017	0,1902	138,5733	0,1673 0,1674	0,16735	0,6020	0,3980	18,8	15
387	0,06574 0,06568	0,06571	0,0658	0,1782	138,7823	0,15727 0,15760	0,15747	0,6080	0,3920	17,9	15
189	0,1372 0,1371	0,13715	0,1371	0,2127	135,6342	0,2493 0,2489	0,2491	0,6075	0,3925	17,0	15
189	0,1373 0,1371	0,1372	0,1370	0,2194	132,3430	0,2559 0,2561	0,2560	0,6077	0,3923	18,0	15
187	0,1349 0,1349	0,1349	0,1350	0,3667	135,3333	0,3285 0,3281	0,3283	0,6073	0,3927	22,0	23—25
25,1	1,0092 1,0092	1,0092	1,0092	0,1977	141,7147	1,1112 1,1105	1,11085	0,6269	0,3731	19,0	25
18,7	1,3637 1,3656	1,3647	1,3650	0,1584	142,6704	1,4438 1,4444	1,4441	0,6195	0,3805	18,0	10

Tabelle XIII. A. Cadmiumjodid; B. Bariumjodid; C. Kaliumjodid.

A. 100	0,25303 0,25314	0,25309	0,25312	0,1217	139,4131	0,30896 0,30904	0,30900	0,5493	0,4507	18,3	5
117	0,21804 0,21826	0,21815	0,21800	0,1779	139,7050	0,30030 0,30052	0,30041	0,5529	0,4471	17,8	15
B. 219	0,11547 0,11552	0,115495	0,11536	0,1118	138,8778	0,16633 0,16656 0,16679	0,16643	0,5437	0,4563	18,0	5—7
219	0,11547 0,11552	0,115495	0,11551	0,1138	139,2056	0,16745 0,16763	0,16754	0,5400	0,4600	18,0	5—7
C. 90,5	0,13376 0,13367	0,13372	0,13359	0,1303	140,4214	0,18775 0,18772	0,18774	0,4900	0,5100	17,9	5—6

Zur besseren Übersicht seien die Mittelwerte der erhaltenen Überführungszahlen noch einmal zusammengestellt, die Grenzwerte sind fett gedruckt.

Tab. XIV.

	Überführungszahl des	
	Anions	Kations
$^1/_{400}$—$^1/_{200}$ mol Ni J_2	**0,6040**	**0,3960**
$^1/_{20}$ mol Ni J_2	0,6379	0,3621
$^1/_{400}$—$^1/_{200}$ mol Co J_2	**0,6045**	**0,3955**
$^1/_{20}$ mol Co J_2	0,6218	0,3782
$^1/_{400}$—$^1/_{200}$ mol Mn J_2	**0,6077**	**0,3923**
$^1/_{20}$ mol Mn J_2	0,6232	0,3768
$^1/_{100}$ mol Co J_2	0,5511	0,4489
$^1/_{200}$ mol Ba J_2	0,5419	0,4581
$^1/_{100}$ mol K J	0,4900	0,4100

Leitfähigkeitsmessungen.

Im Anschluß an die Überführungsmessungen habe ich die elektrische Leitfähigkeit der Jodide und Polyjodide gemessen. Die Messungen wurden ausgeführt nach Kohlrauschs Methode mit Wechselstrom und Telefon. Als Widerstandsgefäß diente ein zylindrisches Hartglasgefäß mit eingeschliffenen Stopfen, an dem horizontale gut platinierte Platinelektroden angeschmolzen waren. Die Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefäßes erfolgte vor und nach jeder Messungsreihe mit $^1/_{100}$ normaler Kaliumchloridlösung. Zur Rechnung wurde der Mittelwert aus beiden Bestimmungen benutzt. Das zu dem Versuchen verwandte Wasser besaß ein Leitvermögen von $2 . 10^{-6}$ reciproken Ohm. Zur Verdünnung der Polyjodidlösungen wurde gesättigtes Jodwasser verwendet, das auf folgende Weise hergestellt war. Eine Portion feingepulvertes, durch wiederholte Sublimation gereinigtes Jod wurde mit Leitfähigkeitswasser geschüttelt, die erhaltene Jodlösung zur Entfernung etwa noch vorhandener Verunreinigungen des

Jods mehrere Male abgegossen und schließlich bis zur Sättigung des Wassers mit Jod geschüttelt. Die Leitfähigkeit des Jodwassers betrug rund $1 . 10^{-5}$ reciproke Ohm. Dieser Wert wurde von den Leitfähigkeiten der Salzlösungen in Abzug gebracht. Auch bei den stark verdünnten Lösungen der einfachen Salze ist die Eigenleitfähigkeit des Wassers berücksichtigt worden.

Bei der Messung der Leitfähigkeiten konnte ich beobachten, daß sich die Lösungen der reinen Jodide an den platinierten Platinelektroden je nach der Konzentration der Lösung nach kürzerer oder längerer Zeit rotbraun färben.[1]) Es wird Jod ausgeschieden. Diese Zersetzung ist anscheinend auf die Wirkung des in der Lösung enthaltenen Sauerstoffs zurückzuführen. Läßt man nämlich zwei Portionen derselben Lösung mit platiniertem Platin eine Zeit lang stehen, die eine unter Luftzutritt, die zweite unter Luftabschluß, so findet in der ersten Jodabscheidung statt, nicht aber in der zweiten. Aus der ersten scheidet sich auch beim Eindampfen ein anscheinend basisches unlösliches Salz aus.

Die Zersetzung erfolgt jedoch nur sehr langsam, so langsam, daß sie auf das Leitvermögen der Salzlösungen in der zur Ausführung der Messungen erforderlichen Zeit keinen nennenswerten Einfluß ausübt. Erst bei längerer Berührung der Flüssigkeit mit den platinierten Elektroden wird eine Abnahme des Leitvermögens bemerkbar. Die folgenden, zur Klarstellung dieser Verhältnisse angestellten Versuche lassen dies deutlich erkennen.

$^1/_{40}$ mol NiJ_2	
Zeit	$\varkappa_{25}$
$12\,^1/_4$ h	0,005238
1 h	0,005241
6 h	0,005225
$8\,^3/_4$ h	0,0052098

1) Ostwald, Journ pr. Chem. II. 31 (1885) 433—462; Wershoven Zeitschr. phys. Chem. (1890) 5. 481—525.

$^1/_{80}$ mol NiJ_2	
Zeit	$\varkappa_{25}$
4 h 30′	0,0027430
5 h 10′	0,0027432

Die Abweichung der ersten Werte liegt in den Fehlergrenzen der Methode. Bei raschem Arbeiten wird man also immer genaue Werte erhalten können. Natürlich ist es ausgeschlossen, die Verdünnung der Lösungen in der üblichen Weise im Widerstandsgefäß selbst vorzunehmen. Die einzelnen Verdünnungen müssen in besonderen Gefäßen bereitet werden; ich bediente mich dazu genau ausgewogener Jenenser Kölbchen. Auch müssen nach jeder Messung die Elektroden sorgfältig von etwa ausgeschiedenem Jod befreit werden.

Wie die Kontrollbestimmungen zeigten, erhält man so sichere, vollkommen übereinstimmende Resultate.

Aus den gefundenen spezifischen Leitfähigkeiten wurden die im folgenden angeführten Äquivalentleitfähigkeiten berechnet. Aus diesen wurde versucht, die Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung zu extrapolieren.

Die zahlreichen, für die Berechnung von $\lambda\infty$ aufgestellten Extrapolationsformeln erwiesen sich bei den vorliegenden Salzen als unzureichend, dagegen ließ sich das bewährte Bredigsche Verfahren mit Erfolg anwenden, nur beim Cadmiumjodid ergab auch dieses keine befriedigenden Resultate. Aus den Werten für endliche Verdünnung und dem für unendliche Verdünnung wurde der Dissoziationsgrad berechnet.

Die folgenden Tabellen enthalten:

die Verdünnung v in Litern,

λ, die Aequivalentleitfähigkeit als Mittel aus zwei unabhängig von einander durchgeführten Versuchsreihen λ_1 u. λ_2,

$\lambda\infty$ die Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung nach Bredigs Tabelle extrapoliert,

α den Dissoziationsgrad.

Ni J_2.

v	λ_1	λ_2	λ	λ_∞	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
20	100,34	100,24	100,29		0,7775
40	104,71	105,21	104,96		0,8137
80	109,63	109,23	109,51		0,8525
160	113,86	113,61	113.73		0,8825
320	117,24	117,20	117,22	128,99	0,8817
640	120,06	120,59	120,33		0,9089
1280	122,84	122,61	122,72		0,9329
2560	125,96	125,70	125,83		0,9514
5120	130,11	130,29	130,20		0,9755
					[1,009]

Ni J_4.

20	88,87	88,85	88,85		0,7467
40	93,80	93,83	93,81		0,7881
80	98,50	98,49	98,50		0,8280
160	104,98	104,87	104,83		0,8813
320	106,54	106,55	106,55	119,03	0,8954
640	110,12	110,13	110,13		0,9254
1280	114,08	114,00	114,04		0,9580
2560	114,21	114,28	114,25		0,9604
5120	115,00	115,00	115,00		0,9664

Co J_2.

20	99,22	99,22	99,22		0,7715
40	104,57	104,57	104,57		0,8131
80	109,04	109,03	109,03		0,8480
160	112,70	112,71	112,70		0,8763
320	116,15	116,18	116,15	128,61	0,9033
640	118,88	118,88	118,88		0,9244
1280	121,50	121,50	121,50		0,9448
2560	124,50	124,50	124,50		0,9681
5120	127,93	127,93	127,93		0,9950

Co J_4.

20	85,46	85,43	85,45		0,7450
40	90,13	90,12	90,12		0,7857
80	94,18	94,14	94,16		0,8209
160	98,80	98,80	98,80		0,8614
320	102,91	102,93	102,92	114,39	0,899
640	105,98	105,99	105,99		0,924
1280	110,17	110,50	110,33		0,962
2560	112,66	113,07	112,87		0,984
5120	114,90	115,06	114,98		[1,000]

v	λ_1	λ_2	λ	λ_∞	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
			$Mn J_2$.		
20	101,15	101,12	101,13		0,7742
40	105,91	105,87	105,89		0,8108
80	111,10	111,08	111,09		0,8506
160	115,18	115,18	115,18		0,8819
320	119,96	119,91	119,94	130,6	0,9184
640	122,34	122,40	122,37		0,9370
1280	123,55	123,55	123,55		0,9460
2560	126,53	126,20	126,37		0,9675
5120	127,33	127,31	127,32		0,9750
			$Mn J_4$.		
20	85,09	85,08	85,09		0,7438
40	89,99	90,00	89,99		0,7866
80	94,66	94,66	94,66		0,8274
160	99,02	99,03	99,02		0,8657
320	102,62	102,60	102,61	114,39	0,8970
640	106,34	106,34	106,34		0,9296
1280	108,81	108,81	108,81		0,9511
2560	110,59	110,58	110,59		0,9667
5120	111,58	111,60	111,59		0,9754
			$Cd J_2$.[1])		
20			35,99		0,242
40			46,53		0,313
80			58,90		0,396
160			71,90		0,483
320			84,96	148,8	0,571
640			98,03		0,659
1280			109,90		0,739
2560			120,05		0,806
5120			128,46		0,836
			$Cd J_4$.		
20	32,40	32,46	32,43		
40	41,94	41,94	41,94		
80	53,06	53,07	53,07		
160	64,70	64,74	64,72		
320	76,50	76,53	76,52	134,0	
640	88,31	88,31	88,31		
1280	98,00	98,02	98,01		
2560	107,96	107,84	107,90		
5120	115,70	115,74	115,72		

1) Die Zahlen für Cadmiumjodid sind einer Arbeit von Zelinsky und Krapini, Zeitschr. phys. Chem. 21 (1896) 41, entnommen und auf reciproke Ohm umgerechnet.

Ba J_2.

v	λ_1	λ_2	λ	λ_∞	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$
20	107,18	107,17	107,18		0,776
40	112,63	112,65	112,64		0,816
80	117,41	117,41	117,41		0,850
160	122,19	122,19	122,19		0,886
320	125,79	125,79	125,79	137,72	0,911
640	129,50	129,50	129,50		0,940
1280	135,72	135,75	135,74		0,983
2560	140,38	140,38	140,38		—
5120	145,07	144,90	144,98		—

Ba J_4.

20	94,72	94,73	94,73		0,756
40	99,92	99,91	99,92		0,797
80	105,12	105,11	105,12		0,834
160	109,82	109,67	109,75		0,875
320	114,48	114,49	114,49	125,5	0,912
640	118,75	118,74	118,74		0,949
1280	121,04	121,04	121,04		0,970
2560	122,31	122,31	122,31		0,973
5120	123,77	123,80	123,79		0,989

K J. [1])

20	125,43				0,824
40	128,78				0,852
80	131,14				0,867
160	133,70				0,884
320	136,31			151,2	0,908
640	138,67				0,924
1280	141,58				0,943
2560	144,06				0,960
5120	146,76				0,977

K J_8.

20	95,57	95,59	95,58		0,830
40	99,07	99,03	99,05		0,863
80	101,02	100,90	100,96		0,873
160	102,70	102,62	102,66		0,888
320	105,60	105,52	105,56	115,2	0,910
640	107,14	107,00	107,07		0,925
1280	109,06	109,04	109,05		0,945
2560	111,30	111,42	111,36		0,964
5120	112,28	112,34	112,31		0,976

1) Zahlen von Zelinsky und Krapini umgerechnet auf reciproke Ohm, l. c.

Aus den gefundenen Überführungs- und Leitfähigkeitswerten habe ich mit Hilfe der Formeln:

$$l_A = n \cdot \lambda_\infty$$
$$l_K = 1 - n \cdot \lambda_\infty$$

die Jonenbeweglichkeiten berechnet. Die folgende Tabelle enthält die ermittelten Werte.

	$^1/_2$ Ni J_2	$^1/_2$ Co J_2	$^1/_2$ Mn J_2
n	0,604	0,6045	0,6077
1 — n	0,396	0,3955	0,3923
λ_∞	128,8	128,6	130,6
l_A	77,72	77,74	79,25
l_K	51,1	50,9	51,3

Zum Vergleich führe ich auch die Werte an, die von Althammer[1]) aus ähnlichen Messungen an den Chloriden und Bromiden dieser Metalle gefunden wurden.

	$^1/_2$ Ni Cl_2	$^1/_2$ Co Cl_2	$^1/_2$ Mn Cl_2
n	0,6058	0,6013	0,6034
1 — n	0,3942	0,3987	0,3966
λ_∞	127,1	126,9	127,9
l_A	77,0	76,3	77,1
l_K	50,1	50,6	50,7

	$^1/_2$ Ni Br_2	$^1/_2$ Co Br_2	$^1/_2$ Mn Br_2
n	0,6063	0,6035	0,6105
1 — n	0,3937	0,3965	0,3895
λ_∞	129,9	129,7	131,1
l_A	78,76	78,27	80,00
l_K	51,1	51,4	51,1

1) Diss. Halle 1913.

Die Übereinstimmung meiner Werte mit den von Althammer gefundenen ist eine sehr befriedigende.

Vergleicht man die erhaltenen Werte der Polyjodide mit denen der einfachen Jodide, so ergibt sich, daß die Äquivalentleitfähigkeiten der Polyjodide durchweg wesentlich tiefer liegen, als die entsprechenden der Jodide. Durch die Anlagerung des Jods ist also die Beweglichkeit der Jonen eine geringere geworden. Der Dissoziationsgrad ist praktisch bei beiden gleich, was mit der Theorie in Einklang steht. Auf die Zusammensetzung der in Lösung befindlichen Jonen selbst kann einstweilen allerdings noch kein sicherer Schluß gezogen werden. Dazu ist die Kenntnis auch der Überführungszahlen der Polyjodide erforderlich. Ich habe auch solche Messungen ausgeführt, konnte jedoch hierbei zu eindeutigen Resultaten noch nicht gelangen, da die Polyjodidlösungen durch Reaktion mit dem Anodenmaterial teilweise Zersetzung erleiden.

Zusammenfassung.

1) Es wurden die Existenzbedingungen der Polyjodide des Nickels, Kobalts und Mangans in wäßriger Lösung untersucht; mit Sicherheit konnte nur die Existenz von Verbindungen $Me\,J_4$ nachgewiesen werden.

2) Es wurden die Überführungszahlen und spezifischen Leitfähigkeiten der Jodide von Nickel, Kobalt, Mangan, Cadmium, Barium und Kalium gemessen und die bisher unbekannten Beweglichkeiten der Ni-, Co- und Mn-Jonen berechnet.

3) Es wurde die Leitfähigkeit der Polyjodide $Me\,J_2 . J_2$ von Nickel, Kobalt, Mangan, Cadmium und Barium, sowie von $K\,J . J_2$ gemessen sowie der Dissoziationsgrad dieser Verbindungen bestimmt.

Lebenslauf.

Ich, Walter Louis Hermann Riedel, bin am 10. Februar 1886 zu Magdeburg geboren. In Magdeburg besuchte ich 3 Jahre lang die Bürgerschule, alsdann in Erfurt 2 Jahre lang die damalige Realschule und 9 Jahre lang das Kgl. Realgymnasium. Hier bestand ich Ostern 1906 das Abiturientenexamen. Ich studierte in Halle zunächst Mathematik und Naturwissenschaften, alsdann speziell Chemie. Das Verbandsexamen, das ich später durch eine Prüfung in physikalischer Chemie und Elektrochemie ergänzte, bestand ich am 30. Juli 1909. Von November 1912 bis August 1913 war ich Assistent bei Herrn Professor Dr. C. Tubandt am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. Meine Lehrer während meiner Studienzeit waren die Herren Prof. Dr. Gutzmer, Walter †, Wangerin, Klebs, Wüst, Noll, Küster, Meumann, Uphues, Luedecke †, Dorn, Schmidt, Volhard †, Vorländer, Erdmann, Tubandt. Ihnen allen, besonders aber Herrn Prof. Dr. Tubandt für seine freundlichen Anregungen, für seine Ratschläge bei vorliegender Arbeit, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.